

Nagynyomású csavarással deformált réz alapú amorf ötvözetek vizsgálata

Doktori értekezés

Hóbor Sándor

Témavezetők:

Dr. Kovács Zsolt Ph.D. adjunktus és Dr. Révész Ádám Ph.D. adjunktus



Fizika Doktori Iskola

Doktori Iskola vezetője: Dr. Csikor Ferenc az MTA doktora

Anyagtudomány és Szilárdtestfizika alprogram

Alprogram vezetője: Dr. Lendvai János, az MTA doktora

Budapest

Eötvös Loránd Tudományegyetem

Természettudományi Kar

Anyagfizikai Tanszék

2012

Bevezetés

Napjainkra az anyagtudományban a metastabil anyagokkal kapcsolatos vizsgálatok váltak az egyik legkutatottabb területté. Ennek legfőbb oka, hogy az alkalmazások egyre különlegesebb szükségletei egyre extrémebb tulajdonságú anyagokat igényelnek, s ilyen speciális tulajdonságokkal elsősorban a termodinamikai egyensúlytól távoli, nem hagyományos módon előállított ötvözetek rendelkeznek. Ez, az alkalmazások, a gyakorlati felhasználás felől érkező igény az alapkutatást is meghatározza, s ráadásul a metastabil, egyensúlyi állapotuktól jelentősen eltérő rendszerek olyan érdekes tulajdonságokkal rendelkeznek, melyek vizsgálata és megértése hatalmas és igen nehéz feladatot ad az inkább elméleti beállítottságú fizikusoknak is.

A metastabil rendszerek közé tartozó fémüvegeket, azaz az amorf szerkezetű, így hosszú távú renddel nem rendelkező fémötvözeteket az elmúlt négy évtizedben széles körben vizsgálták, s igen jelentős előrelépéseket értek el szerkezetük leírása és jellemzőik megértése terén egyaránt. Speciális struktúrájuk miatt, mely jellemzően a folyadék állapot befagyasztásával jön létre, mind paramétereik, mind viselkedésük jelentősen eltér a kristályos ötvözetektől, s már a korai kísérletek rámutattak különleges mechanikai jellemzőikre, pl. nagy keménység, magas rugalmassági határ, jó korrózióállóság, különböző deformációs módok stb.

Az első fémüvegek még kétkomponensűek voltak, és csak igen jelentős hűtési sebességgel lehetett őket előállítani, mely erősen korlátozta az elérhető mintaméreteket. Tömbi, azaz legalább minden dimenzióban 1 mm kiterjedésű (Pd-alapú) fémüvegeket csak később, a 80-as években sikerült előállítani. Ezt követően a 90-es évek közepétől az olcsóbb, pl. Cu- és Zr-alapú igen nagyszámú ötvözből álló tömbi formában is önthető, magas folyáshatárral rendelkező, elvileg szerkezeti anyagként is alkalmazható fémüveg családok kifejlesztése helyezte a témát a kutatások homlokterébe.

Azonban a fémüvegek alkalmazhatóságát erősen behatárolja, hogy szobahőmérsékletű plasztikus deformáció során szerkezetük nem homogén módon, hanem úgynevezett nyírási sávokba koncentrálnodva deformálódik. Ennek következtében a kristályos anyagok esetében ismert alakítási keményedés helyett a fémüvegek alakítási lágyulást mutatnak. Ráadásul a deformáció következtében a nyírási sávok környezetében az amorf mátrix nem stabil, nanokristályok nukleációja figyelhető meg, megváltoztatva a kiinduló rendszer tulajdonságait.

A fémüvegek deformációjának pontos mechanizmusát és az azt kísérő jelenségeket igen nagy intenzitással vizsgálták az elmúlt években mind kísérleti, mind numerikus, molekuladinamikai szimulációs módszerekkel. A leggyakrabban használt modellanyagok közé tartoznak a kétalkotós Cu-Zr illetve a háromalkotós Cu-Zr-Ti rendszerek.

Értekezésemben háromalkotós Cu-Zr-Ti amorf ötvözetek, mikroszerkezetének, termikus és mechanikai tulajdonságainak nagy plasztikus deformáció hatására lezajló változását vizsgáltam kísérleti módszerekkel. A fémüveg mintákat a nagynyomású csavarás módszerével állítottuk elő, mely akár rideg anyagok esetén is igen nagy plasztikus deformációt tesz lehetővé. Ezt a technikát az irodalomban általában jelentős hőmérsékletemelkedéssel nem járó, jellegzetesen szobahőmérsékletű deformációs módszernek tekintik. Ez a nagynyomású csavarással általában deformált tiszta kristályos anyagok esetén jó közelítés, azonban fémüvegek esetében ez a feltételezés a nagy folyásfeszültség miatt korántsem biztos, hogy maradéktalanul helytálló.

Ezért a doktori munkám célja volt, hogy a fémüvegek nagynyomású csavarása során kialakuló hőmérsékletviszonyokat, valamint a képlékeny alakítás és a járulékos hőmérsékletemelkedés hatását a fémüveg szerkezetére részletesen megvizsgáljam. Ennek érdekében felállítottam egy hővezetésen alapuló kvázi-háromdimenziós modellt, melynek numerikus megoldása segítségével meghatározható a hővé alakuló plasztikus munka okozta hőmérsékletnövekedés és annak eloszlása a mintában.

A következőkben először áttekintem a témához kapcsolódó alapvető ismereteket, illetve az irodalom relevánsabb részeit, bemutatom a fémüvegekre jellemző termikus tulajdonságokat, az üvegtévképzési paramétereket, mikroszerkezeti sajátosságait és az ezekkel kapcsolatban álló deformációs mechanizmusait. Ezt követően a 2. fejezetben ismertetem a vizsgált minták előállításának részleteit, valamint az alkalmazott kísérleti technikák alapjait. A 3. fejezetben bemutatom a deformáció során a minta hőmérsékletviszonyainak meghatározására kifejlesztett modellt, és annak a releváns paramétertartományokban kapott numerikus megoldásait. Ezt követően a 4. fejezetben ismertetem a nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálatának eredményeit és azok értelmezését a modell tükrében. Végül tézispontokba szedve összefoglalom az eredményeimet, melyeket kilenc, referált folyóiratba küldött cikkben ismertettünk.

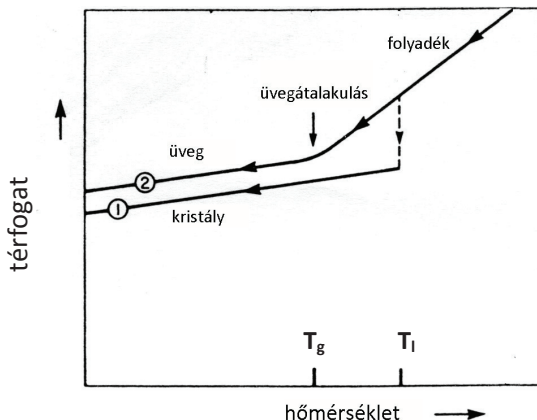
1. Fémüvegek és tulajdonságaik

Bevezetés

Fémüvegeknek nevezzük a szilárd, nem periodikus szerkezetű, üvegátalakulási hőmérséklettel rendelkező fémötvözeteket. A következőkben pontosan meghatározzuk a fenti definícióban szereplő fogalmakat, összefoglaljuk a fémüvegek legfontosabb jellemzőit, bemutatjuk előállításuk lehetséges módjait. Először röviden ismertetjük a fémüvegek termikus tulajdonságait, az üvegtépképzést meghatározó paramétereket majd szerkezeti modellekről, deformációs mechanizmusairól valamint a leggyakoribb előállítási eljárásokról lesz szó. A fejezet végén bemutatjuk a Cu-Zr két- és a Cu-Zr-Ti háromalkotós fémüvegtépképző rendszerek legfontosabb tulajdonságait.

1.1. Fémüvegek fogalma, az üvegátalakulási hőmérséklet

A fémüvegek az amorf anyagok egy speciális csoportját képezik. Előállításukkor egy magashőmérsékleten egyensúlyi folyadék állapot (gyors) hűtést követően befagy, a rendszer metastabil túlhűtött folyadék állapotban reked. Ez az állapot a befagyás hőmérséklete alatt általában hosszú ideig stabil marad. A következő gondolat kísérlet segít szemléltetni az üvegesedést és az azt jellemző paramétereket. Egy tetszőleges olvadék túlhűtött folyadék állapotban történő befagyasztásakor a térfogatot (V) a hőmérséklet (T) függvényében ábrázolva a hűtési sebességektől függően két lényegileg eltérő görbét kapunk (1.1. ábra). Lassabb hűtés esetén a V - T görbén szakadás jelenik meg az olvadáspontnak megfelelő hőmérsékleten (T_i), ekkor a minta halmazállapota megváltozik, és kristályos fázis keletkezik. Ezzel szemben elegendően nagy hűtési sebesség esetén az átmenet folytonos, T_i -ben nincs szakadás, a görbe meredeksége csak alacsonyabb hőmérsékleten változik meg. Ezt a törési pontot nevezzük üvegátalakulási hőmérsékletnek (T_g). A lehűtés során T_i és T_g között az anyag túlhűtött folyadék állapotban van, míg az üvegátalakulási hőmérséklet alatt megszilárdult amorf szerkezet alakul ki. Mint az 1.1. ábrán is látszik, az üveg a kristályoshoz képest a hűtés során befagyó többlettérfogattal rendelkezik (melyet szabadtérfogatnak szoktak nevezni – lásd részletesen az 1.3.2. fejezetben). Ennek mennyisége kísérleti tapasztalatok szerint 1-3 %.



1.1. ábra: Folyadék halmazállapotból való különböző sebességű hűtések során bekövetkező térfogatváltozások a hőmérséklet függvényében. A lassabb (1.) folyamat esetén kristályos, a gyorsabb (2.) folyamat esetén amorf szerkezet a végeredmény [Zallen 1983 alapján]

Fontos azonban kiemelni, hogy az üvegátalakulási hőmérséklet nem egy abszolút anyagi paraméter, hanem a hőmérsékletváltozás sebességétől ($\beta_h = dT/dt$) függ. Kísérleti tapasztalat, hogy a nagyobb β_h alacsonyabb T_g -t eredményez [Cahn 1988]. Ez a tulajdonság a folyamat kinetikus természetére utal, és könnyen megérthető abban az egyszerű képben, ha a lehűtést ΔT méretű hőmérsékletugrásokként és azt követő $\Delta t = \Delta T / \beta_h$ hosszúságú konstans hőmérsékletű hőkezelésként képzeljük el. A hűtés során a folyadék egyensúlyi állapotban marad addig a hőmérsékletig, amíg a Δt jóval nagyobb, mint a rendszerre jellemző viszkozitással arányos τ relaxációs idő [Mazurin 1977]. Magas hőmérsékleten Δt még jelentősen meghaladja τ értékét, T_g közelében azonban már Δt és τ közel azonos nagyságrendűek, így egy adott relaxációs lépés nem fejeződik be a következő hőmérsékletugrás kezdete előtt. Ennek következtében a rendszer fokozatosan kikerül a termodinamikai egyensúlyból. A hőmérsékletváltozás sebességének növekedésével Δt értéke csökken, így a rendszer alacsonyabb hőmérsékleten kerül ki az egyensúlyi állapotból. Ez a gondolatkísérlet jól illusztrálja, hogy az üvegátalakulás nem egy szigorúan vett másodrendű fázisátalakulás, a folyamatban a kinetika is jelentős szerepe van, melyről a következőkben lesz szó.

1.2. A fémüvegek termikus tulajdonságai

1.2.1. Nukleáció és kristálynövekedés

Annak megértéséhez, hogy gyors lehűtés során hogyan alakul ki az amorf szerkezet, azaz az olvadék hogyan tarthatja meg rendezetlenségét és kerülheti el a kristályosodást, szükséges a nukleáció és a kristálynövekedés elméletének kvantitatív tárgyalása. A következőkben ennek legegyszerűbb modelljét mutatjuk be [Christian 1975].

A fázisátalakulások, így a kristályosodás hajtóereje is a kezdeti és végállapot szabadenergiája közti különbség. Az átalakulás kezdetekor a termikus fluktuációknak köszönhetően kisméretű kristályos gócok keletkeznek, amelyek a két fázis határán lévő atomok nagy aránya miatt még szabadenergia növekedést okoznak. Gömb alakú, r sugarú csírákat feltételezve a szabadenergia változás a következőképp írható fel:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi \cdot r^3 \cdot \Delta G_v + 4\pi \cdot r^2 \gamma_{SL}, \quad 1.1$$

ahol a ΔG_v a két fázis közötti térfogati-, míg a γ_{SL} a határfelületi fajlagos szabadenergia különbség. A nukleusz r sugarának növekedésével ΔG előbb növekszik, majd csökken. A szabadenergia gát maximális értéke (ΔG^*) és az ahhoz tartozó kritikus sugár (r_c) a

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial r} = 0 \quad 1.2$$

egyenletből határozható meg. Kritikus sugárnak

$$r_c = \frac{2 \cdot \gamma_{SL}}{\Delta G_v} \quad 1.3$$

adódik. Ez azt jelenti, hogy az r_c -nél kisebb sugarú nukleuszok statisztikusan felbomlanak, míg az annál nagyobbak stabilak maradnak.

Az olvadékban tehát a termikus fluktuációk miatt kristályos csírák formálódnak, melyek ha nem érik el a kritikus méretet azonnal szétesnek. Azonban a nukleuszok azon hányada, melynek mérete meghaladja a kritikus határt növekedni kezd. Ezek időegységre eső száma a következőképp becsülhető meg [Cahn 1970]:

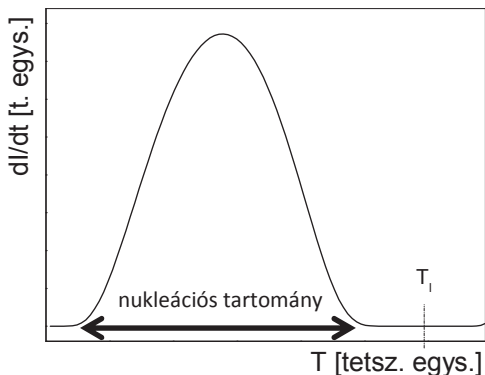
$$I = \frac{1}{6} \cdot N_s \cdot v_L \cdot N \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G^* + \Delta G_d^*}{k_B \cdot T}\right), \quad 1.4$$

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

ahol a preexponenciális tagok az adott rendszerre jellemző állandók (rendre a kritikus méretű csíra felületével érintkező atomok száma ($N_s^* \sim 100$), az atomok rezgési frekvenciája (ν_l) és az atomszám (N)). Az exponensen belül az olvadékból a diffúzió aktivációs szabadenergiája (ΔG_d^*), valamint a Boltzmann-állandó (k_B), a hőmérséklet (T) és ΔG^* szerepel. Az 1.1 és 1.2 egyenletekből levezethető, hogy

$$\Delta G^* \propto \frac{T_l^2}{k \cdot T \cdot (T_l - T)^2} \quad 1.5$$

típusú hőmérsékletfüggéssel rendelkezik, így, általános esetben a nukleáció sebességére a 1.4. egyenlet alapján az 1.2. ábrán látható karakterisztika adódik. Látható, hogy a nukleációs sebesség az olvadáspontban nulla, majd a hőmérséklet csökkenésével hirtelen drasztikusan megnő, végül a maximum elérése után gyorsan csökken és ismét zérushoz tart. Ennek oka, hogy alacsony hőmérsékleten drasztikusan lecsökken az atomok mozgékonyasága, azaz a diffúzió befagy, míg T_l fölött a túlhűtés hiánya miatt nincs hajtóereje a nukleációnak [Cahn 1988]. Fontos megjegyezni, hogy a fenti számítás során homogén nukleációt tételeztünk fel, ami a gyakorlatban igen ritkán, speciális kísérletekben fordul csupán elő. Gyakoribb, hogy a kristálynövekedés szennyezőkön, vagy külső felületeken indul meg, amely jelentősen alacsonyabb aktivációs gátat eredményez.

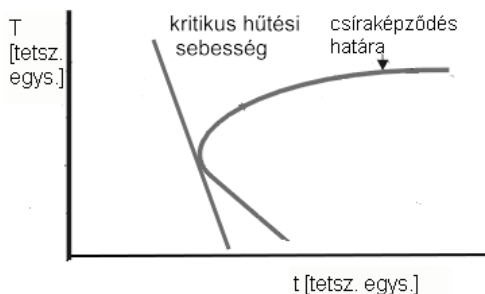


1.2. ábra: A nukleációs sebesség hőmérséklet-karakterisztikája

A fentiek alapján azt mondhatjuk, hogy kinetikusán blokkolható egy anyagban a kristályosodás, ha az olvadékból történő lehűtés olyan sebességgel történik, hogy annak során a rendszer csak rövid ideig tartózkodik a nukleációs tartományban. Ekkor kimutatható mennyiségű, a termikus stabilitási határt meghaladó méretű kristályos csíra nem alakul ki.

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

Az elmondottak jól szemléltethetők az úgynevezett TTT (Time-Temperature-Transformation) diagram segítségével (1.3. ábra). Ezen ábrázolva a nukleációs határt egy C-alakú görbét kapunk. A C-görbéhez érintőt húzva meghatározható a kritikus hűtési sebesség (β_c). Ezzel a sebességgel hűtve az anyagot a hőmérséklet-idő görbe legfeljebb érinti a kritikus C-görbét, vagyis a lehűtés során a nukleáció elkerülhető. A nukleációs határt meghatározó C-görbe helyzete, így a kritikus hűtési sebesség értéke nagyban függ az anyagi paraméterektől. β_c értéke fémüvegek esetén jellemzően 10^{-1} Ks^{-1} és 10^7 Ks^{-1} között változik.



1.3. ábra: TTT (Time-Temperature-Transformation) diagram egy tetszőleges anyag esetén. A C-görbe adott hányadú kristályos csíra megjelenésének határát mutatja

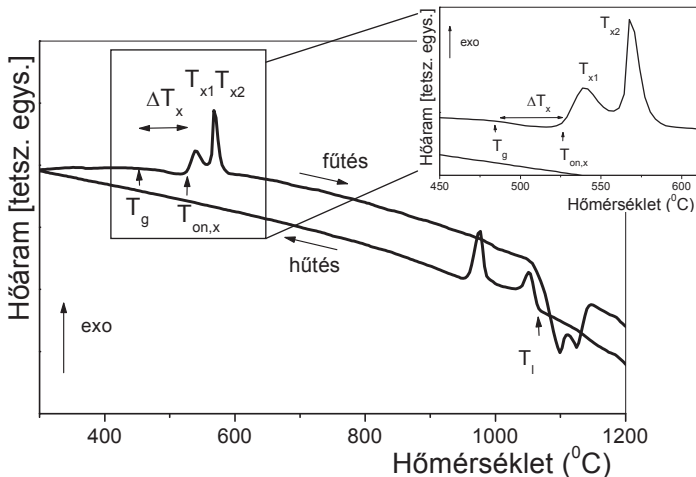
A jellemző kritikus hűtési sebesség illetve a hővezetési állandó adott összetétel esetén egy felső méretkorlátot is ad a tömbi formában előállítható mintákra. Mivel azonban a hővezetési állandó a szokásos fémötvözetek esetében relatíve igen keveset változik, ezért a β_c -nek domináns szerepe van annak tekintetében, hogy mely ötvözetek amorfizálhatók, és azok közül melyek állíthatók elő tömbi méretben.

1.2.2. Termikus paraméterek - átkristályosodás

Az 1.4. ábrán egy amorf fémötvözet ($\text{Hf}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_7\text{Al}_7\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{Si}$) felfűtése és lehűtése során lejátszódó tipikus termikus változásokat követhetjük nyomon, feltüntetve a legfontosabb jellemzőket. Felfűtés során a T_g -t követő endoterm tartomány (ΔT_x) a túlhűtött folyadék állapotnak feleltethető meg. A hőmérséklet emelkedésével a rendszer

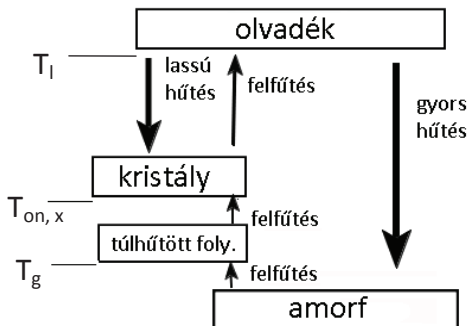
1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

átkristályosodik, $T_{on,x}$ jelöli a nukleáció megindulását, amit jelen esetben egy kétlépcsős átkristályosodás követ (T_{x1} és T_{x2}).



1.4. ábra: Egy fémüveg ($\text{Hf}_{65}\text{Cu}_{15}\text{Ni}_7\text{Al}_7\text{Ga}_3\text{Ge}_2\text{Si}$) felfűtése illetve visszahűtése során lejátszódó jellegzetes folyamatok. A betétábrán az üvegátalakulás szempontjából fontos tartomány kinagyítva látható [Révész 2004A].

Az üvegeképző rendszerek lehűtés illetve felfűtés során történő, az eddigiekben részletezett viselkedését az 1.5. ábrán egy blokkdiagramon foglaljuk össze.



1.5. ábra: Fémüvegekben lehűtés illetve felfűtés hatására létrejövő tipikus változásokat szemléltető blokkdiagram

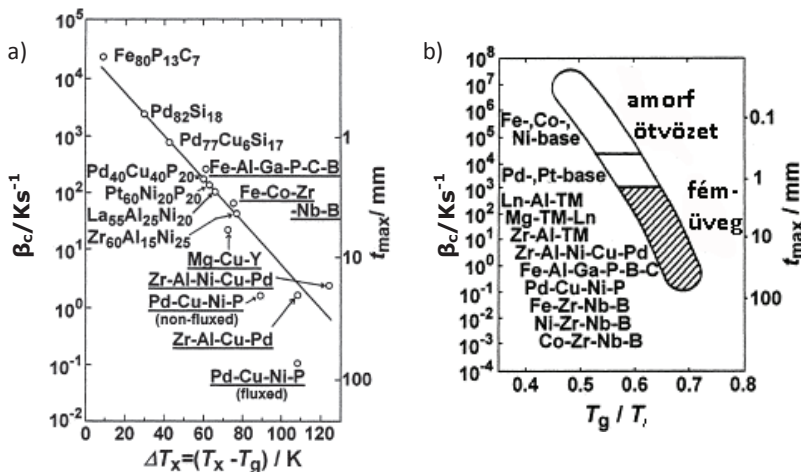
1.2.3. Üvegképzési paraméterek, üvegképzési hajlam

Az 1.2.1. fejezetben leírtak alapján a kritikus hűtési sebesség ismeretében megjósolható, hogy egy-egy ötvözet alkalmas-e üvegképzésre, és ha igen milyen méretben állítható elő amorf minta belőle. A kritikus hűtési sebesség előrejelzése pusztán az olvadék összetételének ismeretében azonban igen nehéz [Biswas 2006]. Ezért számos indikátorrendszert dolgoztak ki melyek segítségével megjósolható egyes ötvözetek üvegképző hajlama (GFA – glass forming ability), mely fogalom sok esetben a maximálisan előállítható méretet jelöli. Ezen indikátorrendszerek közül a következőkben hármat mutatunk be.

1. Az első a fémüvegek előzőekben ismertetett termikus paraméterein alapszik. Kísérleti tapasztalatok alapján a következő három, az üvegképzés kinetikai szempontjából fontos mutató adódik:

- T_g üvegátalakulási hőmérséklet
- T_g/T_l redukált üvegátalakulási hőmérséklet
- $\Delta T_x = T_{on, x} - T_g$ túlűtött folyadék tartomány (lásd 1.4. ábra).

Ezek relatíve magas értéke arra utal, hogy egy adott összetétel jó üvegképző, mivel mindegyik paraméter növekedése csökkenti a nukleáció lehetőségét. Ennek következtében a túlűtött folyadék termikusan stabilabbá válik, mely által a kritikus hűtési sebesség csökkenhet [Inoue 1995]. Az 1.6. ábrák a fenti paraméterek (1.6.a: ΔT_x és 1.6.b: T_g/T_l) valamint a kritikus hűtési sebesség (β_c) közötti kapcsolatot szemléltetik. Jól látható az is, hogy egy amorf minta maximális mérete (t_{max}) a kritikus hűtési sebesség inverzével skálázik. Egy összetételt így tehát annál jobb üvegképzőnek, azaz annál magasabb GFA-val rendelkezőnek tartunk, minél nagyobb méretben állítható elő amorf minta belőle.

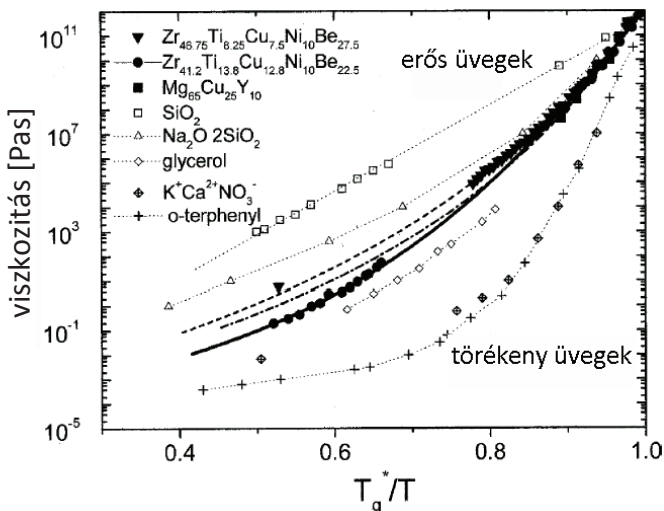


1.6. ábra: A kritikus hűtési sebesség (β_c) és az elérhető maximális mintavastagság (t_{max}) valamint a) a túlhűtött folyadék tartomány (ΔT_x), illetve b) a redukált üvegalakulási hőmérséklet (T_g/T_m) kapcsolata különböző fémüvegekre [Inoue 2000]

2. Az üvegeképzés egy másik megközelítést vezetett be Angell a „törékenységi paraméter” (m) fogalmán keresztül [Angell 1995]:

$$m = \left. \frac{d \log \eta}{d(T/T_g)} \right|_{T=T_g}, \quad 1.6$$

amely az olvadék viszkozitásának (η) T_g körüli hőmérsékletfüggésére érzékeny. (Ezt illusztrálja különböző típusú üvegek esetén az 1.7. ábra.) Az üvegeképző rendszerek az m paraméter értéke szerint besorolhatóak: az erős ($m > 50$ Pa s) és a törékeny ($m < 50$ Pa s) üvegek közé. Az erős üvegekre jellemző, hogy termodinamikai paramétereik (pl. hőtágulási együttható, fajhő) csekély mértékben változnak meg az üvegalakulási hőmérsékleten, viszkozitásuk a hőmérséklet függvényében majdnem tökéletes Arrhenius-típusú, szemben a „törékeny” üvegekkel. Az előbbieket családjába tartozik pl. a SiO_2 üveg melynek viszkozitása tökéletesen Arrhenius-típusú függést mutat egy igen széles hőmérséklet tartományban ($1500 \text{ K} < T < 2500 \text{ K}$), míg az utóbbiak közé például a szerves, illetve az ionos kötésű rendszerek [Barrat 1996] (lásd 1.7. ábra). A kísérleti tapasztalatok szerint az erős üvegek sokkal jobb üvegeképzők, mint a törékenyek, így elmondható, hogy általában azon fémötvözetek esetében feltételezhető a tömbi előállíthatóság, melyek ebbe a családba tartoznak [Biswas 2000].



1.7. ábra: Különböző üvegek viszkozitása az inverz hőmérséklet (T_g^*/T) függvényében. [Busch 2000]

Azon túl azonban, hogy a törékenységi paraméter jellemzi a rendszer szerkezetének hőmérsékletre való érzékenységet, értéke összefüggésbe hozható a megszilárdult üveg mikroszerkezetével és elasztikus tulajdonságaival is [Novikov 2004, Scopigno 2003, Buchenau 2004]. Ez a kapcsolat arra utal, hogy az üvegek képző rendszereket meghatározó paraméterek szoros kapcsolatban állnak az olvadt állapot tulajdonságaival. Ez valójában nem meglepő, hiszen az üveg szerkezete és jellemzői lényegében megegyeznek a befagyott olvadékéval [Yu 2006].

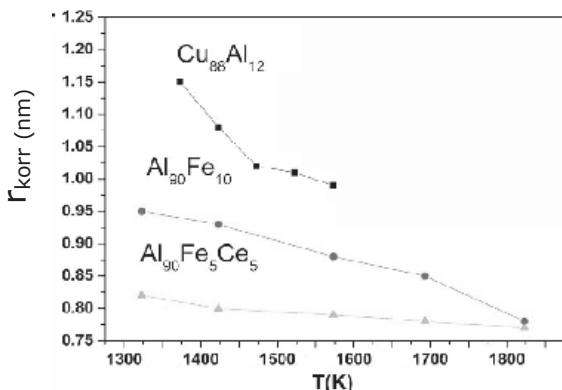
3. Egy adott rendszer üvegek képzési hajlamának és a belőle előállított olvadék szerkezetének közvetlen kapcsolatára mutattak rá Bian és társszerzői [Bian 2007]. Bevezették a folyadékra vonatkoztatott stabilizációs faktor (B) fogalmát:

$$B = \left| \frac{dr_{\text{kor}}}{dT} \right|, \quad 1.7$$

ahol r_{kor} az olvadékban lévő korrelációs sugár (a rendezetlen olvadék szerkezetében megfigyelhető rendezett klaszterek átlagos mérete (lásd 1.3.1. fejezet), melyet szinkrotronnál in-situ röntgendiffrakcióval határoztak meg). A nm/K dimenziójú B paraméter tehát a folyadékban lévő klaszterek termikus stabilitását jellemzi – egy kis stabilizációs faktorú

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

folyadékról feltételezhető, hogy a hűtés során megőrzi az olvadék szerkezetét. A kísérleti tapasztalatok ezt a várakozást teljes mértékben megerősítik, az előállítható fémüvegek mérete szorosan összefügg a B paraméter értékével [Bian 2007]. Az 1.8. ábra illusztrálja a különbséget eltérő GFA-val rendelkező fémüvegek B faktoraiban.



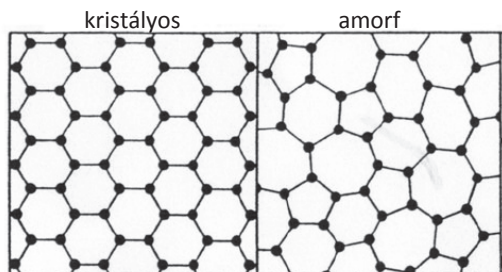
1.8. ábra: A korrelációs sugár hőmérsékletfüggése különböző fémüvegek esetén. A görbék meredeksége feleltethető meg a B stabilizációs faktornak. Az $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ magasabb, míg a $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$ alacsonyabb GFA-val rendelkező fémüveg. [Bian 2007].

A korrelációs sugarak hőmérsékletfüggésének meredeksége megfeleltethető a stabilizációs faktornak. Látható, hogy például az $\text{Al}_{90}\text{Fe}_5\text{Ce}_5$ rendszer esetén ez jelentősen kisebb mint a $\text{Cu}_{88}\text{Al}_{12}$, így az előbbiről ezek alapján feltételezhető, hogy jobb üvegtévesztő. Ezt a következtetést egyéb kísérleti vizsgálatok is alátámasztották [Bian 2007]. Empirikusan megállapítható, hogy az üvegtévesztés szempontjából létezik a stabilizációs faktorra egy kritikus felső határ, $B_{\text{krit}}=10^{-4}$ nm/K. Jelenlegi tapasztalataink szerint csak az ennél kisebb stabilizációs faktorral rendelkező rendszerekből állítható elő gyorsított fémüveg [Bian 2007].

1.3. A fémüvegek szerkezete

1.3.1. Rövid távú rend, szerkezeti modellek

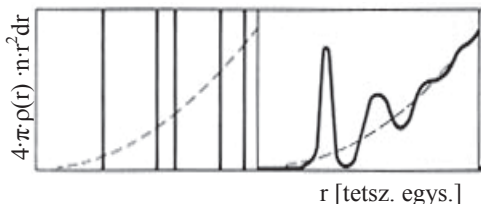
A fémüvegek a kristályos rendszerekhez hasonlóan a kondenzált anyagok közé tartoznak, azonban atomi – nanométeres – skálán a szerkezetük alapvetően különböző. Kristályos anyagokban az atomok a termikus fluktuációktól eltekintve jó közelítéssel periodikus rácsban helyezkednek el, nagy távolságkülönbség (~100 nm – 100 μ m) esetén is erős korrelációt találunk az atomok pozícióiban, azaz hosszú távú rend uralkodik [Sólyom 2002]. A fémüvegekre jellemző amorf szerkezet esetén ez a hosszú távú rend nem áll fenn, egy kiszemelt atomhoz képest nagy távolságban (több tíz atom távolságnyra) az atomi pozíciók közti korreláció már teljesen eltűnik, az atomok rendezetlenül helyezkednek el. A két szerkezet közti különbséget szemlélteti a sématis 1.9. ábra.



1.9. ábra: Kristályos és amorf szerkezet kétdimenziós szemléltetése [Zallen 1983 nyomán]

Az átlagos atomi elrendezést jól jellemzik a karakterisztikus első- másod- stb. távolságok. Ezek reprezentálására szolgál az ún. radiális eloszlás függvény (radial distribution function – RDF – $\rho(r)$), mely megadja, hogy egy kiszemelt atomtól r távolságra lévő dr vastagságú gömbhéjban mekkora valószínűséggel található egy másik atom [Zallen 1983]. Az 1.10. ábrán feltüntetett, az RDF-ből származtatott $4 \cdot \pi \cdot \rho(r) \cdot n \cdot r^2 dr$ mennyiség (n az átlagos részecskesűrűség) pedig megmutatja, hogy egy dr vastag héjban, egy kiszemelt atomhoz képest r távolságban mekkora számban találhatók atomok. Ideális kristályos anyag esetében a függvény értéke bizonyos jól meghatározott értékeknél nem zérus, amorf anyag esetén

azonban csak az első néhány szomszéd távolságban jelennek meg széles csúcsok, majd a görbe a teljesen rendezetlen szerkezetet jelentő (az ábrán szaggatotttal jelölt) r^2 -tel arányos függvényhez simul. Ez azt jelenti, hogy néhány atom távolságra az atomok helyzete nem véletlenszerű, rövid- és középtávú rend figyelhető meg. Érdemes megjegyezni, hogy a $4\pi\rho(r)\cdot r^2dr$ mennyiségét szintén szokták radiális eloszlásfüggvénynek nevezni [Sólyom 2002].

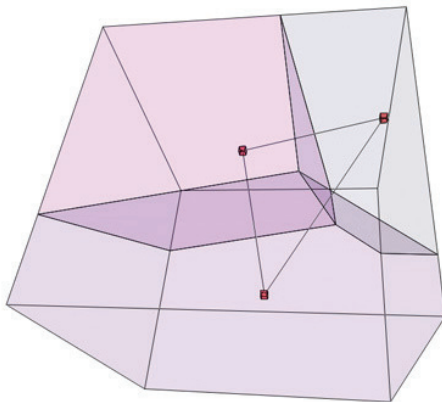


1.10. ábra: Radiális eloszlásfüggvény szemléltetése, $4\pi\rho(r)\cdot r^2dr$, szabályos kristályos, illetve amorf szerkezetű anyag esetén. A szaggatott vonal jelöli a teljesen rendezetlen szerkezetet jelentő r^2 -tel arányos görbét. [Zallen 1983]

Az amorf ötvözetek szerkezetének leírására szolgáló modellek közül az egyik legelső volt a véletlen szoros pakolású modell (random close packed – RCP). E modell keretei közt mind kísérleteket, mind számítógépes szimulációkat végeztek. A kísérletek során nem síkfalú edénybe (mivel a sík falak a kristályos szoros pakolású rend kialakulásának kedveznek) nagyszámú, egyforma méretű, merev gömböt töltöttek, s azok egyensúlyi elhelyezkedését vizsgálták [Bernal 1965]. Az így kapott „amorf” szerkezet jellemzésére kisebb-nagyobb módosítással számos, a kristályos rendszerek vizsgálatához kidolgozott fogalmat lehet alkalmazni. Ilyen például a Wigner-Seitz cella, ami ebben az esetben különböző oldalszámú és méretű poliédereket jelent (Voronoi-poliéderek, lásd 1.11. ábra), melyekről statisztikai értelemben beszélhetünk. Ezek vizsgálatából megállapítható, hogy az átlagos cellaméret az amorf szerkezet esetén nagyobb, mint az ugyanolyan méretű atomok alkotta szoros pakolású kristályos szerkezeté [Zallen 1983]. Ennek eredményeképp az amorf struktúrákra jellemző kitöltési faktor (amely megadja, hogy a modellben a rendelkezésre álló tér mekkora hányadát foglalják el az atomokat jelképező golyók) kisebb, mint a kristályos szerkezeteké. Mindez összhangban van 1.1 ábra alapján a fémüvegek szerkezetéhez rendelt extra térfogattal. Az RCP struktúra számítógépes vizsgálatával az egyes Wigner-Seitz cellák eltérő topológiája statisztikusan elemezhető. A cellák oldalszámának (f) és az azokat határoló sokszögek

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

típusainak (p) az eloszlása egyaránt meghatározható. Míg szorosan pakolt kristályos esetben kizárólag $f=12$ és $p=4$, addig az RCP struktúrában a legjellemzőbb értékek: $f=14$ majd csökkenő sorrendben $f=15$, $f=13$, $f=16$, $f=12$ és $f=17$, illetve $p=5$, $p=6$, $p=4$, $p=7$, $p=3$ és végül $p=8$.



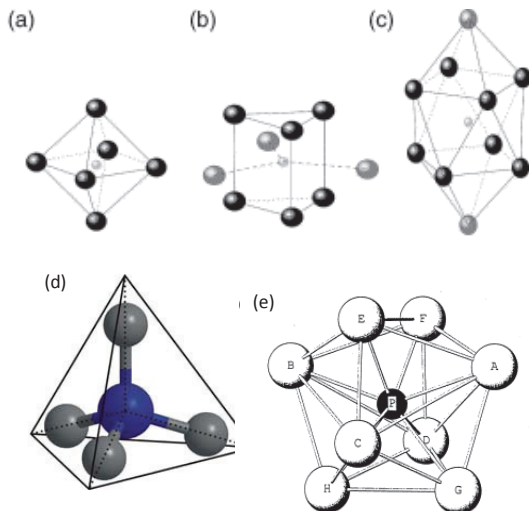
1.11. ábra: Voronoi-poliéderek sematikus ábrázolása

Az eredeti RCP modell azonban csak egyféle atomból, vagy hasonló méretű, és kémiaiilag egymásra érzéketlen atomokból álló rendszerek leírására alkalmas [Zallen 1983]. Ugyanis az atomok közt ható kölcsönhatásként csupán egy adott sugárnál végtelen magas potenciálfalat feltételez (ezt jelentik a merev gömbök), valamint egyáltalán nem számol a keveredési entalpia hatásaival.

A valós amorf anyagok szerkezetére jobb közelítést kapunk, ha a rendszert jellemző rugalmas atomi környezeteket számítógéppel egyszerűen számítható Lennard-Jones potenciállal modellezzük [Kustanovich 1999]. Számos kezdeti molekuladinamikai szimulációnak ez képezte az alapját, majd a számításokhoz használt atomi potenciálokat a későbbiekben az egyes konkrét összetételekre tovább finomították. E szimulációk segítségével kimutatható, hogy az amorf szerkezetekben bizonyos preferált lokális atomi elrendeződések alakulnak ki. Ezen klasztertípusok közül a legjellemzőbbek a következők: oktaéder, tetraéder, trigonális prizma, tetragonális dodekaéder, arkhimédieszi antiprizma (lásd 1.12. ábra), melyek aránya azonban összetételről összetételre változik [Sheng 2006]. Az ezekből az atomi egységekből felépített amorf szerkezet a konfigurációs tér egy lokális energiaminimumát képviseli. Ez a minimum általában elég mély, így az átalakulás a

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

metastabil rendezetlen szerkezetből a rendezettbe viszonylag magas aktivációs energiát igényel [Debenedetti 2001]. Ez biztosítja a fémüvegek szobahőmérsékleten tapasztalt szerkezeti stabilitását.



1.12. ábra: Az amorf szerkezetben leggyakrabban kialakuló lokális atomi struktúrák:

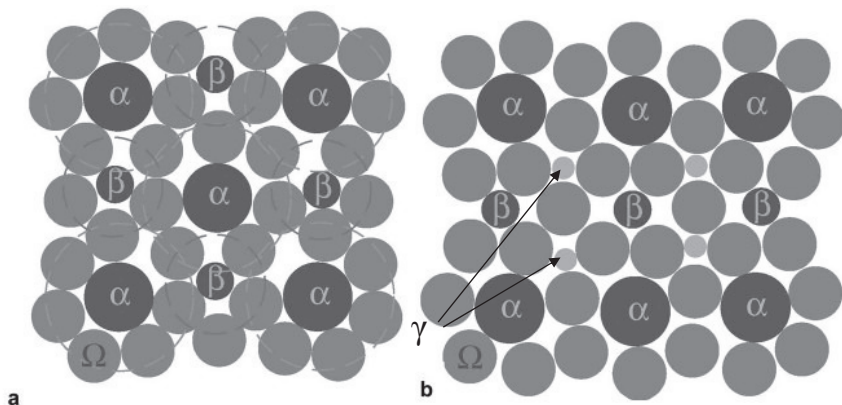
- a)** oktaéder, **b)** trigonális prizma, **c)** arkhimédieszi antiprizma
d) tetraéder, **e)** tetragonális dodekaéder [Evtsev 2003; Inoue 2000]

Ezek a folyamatosan fejlődő, egyre több fizikai paraméterrel dolgozó numerikus modellek még jelenleg is csak erősen korlátozott eredményekre vezetnek. Legfőbb hiányosságuk, hogy egyes atomok, illetve a fenti atomklaszterek véletlen pakolásával előállított szerkezetek térkitöltése jóval kisebb, mint a fémüvegek esetén konkrétan mért értékek [Miracle 2007]. Ráadásul a kísérletileg megfigyelt középtávú atomrendeződésre sem adnak leírást [Huffnagel 2003].

A Miracle által bevezetett, a merev gömb modellen alapuló hatékony klaszterpakolási (efficient cluster packing – ECP) modell [Miracle 2006, 2007] új aspektusból írja le az amorf szerkezetet, szinte tisztán geometria, topológiai szempontból közelítve meg a kérdést. Olyan klaszterekből építi fel a több különböző atomból álló rendszert melyek közepén egy-egy oldott (kisebb atomszázalékú komponens) atom helyezkedik el, az első koordinációs héjon pedig többnyire a főalkotó (legnagyobb atomszázalékú komponens) atomjai találhatók. Ezt

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

szemlélteti két dimenzióban az 1.13. ábra, ahol Ω a főkomponens atomjait, míg az oldott atomokat α , β és γ jelöli. A hatékony térkitöltés érdekében a klaszterek középpontjában található oldott atomok a kiinduló állapotban általában lapcentrált köbös (face-centered cubic – fcc) vagy hexagonális szoros illeszkedésű (hexagonal close-packed – hcp) rácsba vannak rendezve. Az ezeket az atomokat körülvevő, egymással átlapoló klaszterek orientációja és az oldott atomok pozíciói azonban klaszterről klaszterre változnak úgy, hogy a térkitöltés a maximálisan elérhető legyen. Ezt követően az oldott atomokat engedik relaxálódni, így az α , β és γ valamint az Ω atomok pozíciói is rendezetlenek lesznek, amorf szerkezetet kapunk. Az alkotó atomok méretének aránya meghatározza, hogy hány atom helyezkedhet el első szomszéd pozícióban (ez általában 8 és 20 között változik). Egy kettőnél több komponensből álló ötvözet esetében több különböző klaszter alkotja a rendszert. Az amorf szerkezet ily módon történő felépítése indukálja a kísérletileg is megfigyelt „hibák” megjelenését. Hibának („vakanciának”) ebben az esetben azok a nem tökéletesen hatékonyan pakolt klaszterek között kialakuló többlet (szabad) térfogat csomók tekinthetők, melyek elvileg eléggé nagyok lennének egy-egy oldott atom befogadására.



1.13. ábra: Az ECP modell alapján felépített amorf szerkezetek két-dimenziós reprezentációja, ahol az fcc klaszter rács **a)** {100} illetve **b)** {110} síkja látható.

A főkomponens atomjait Ω , míg az oldott atomokat α , β és γ jelöli. Az a) ábrán a szaggatott körök az átlapoló α és β klasztereket jelölik, minden α atomnak 7, minden β -nak 5, és minden γ -nak 4 Ω atom első szomszédja van. [Miracle 2006]

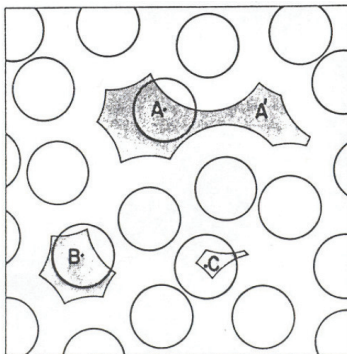
A Miracle-modell elvei alapján csaknem minden kísérletileg előállított fémüveg szerkezete jó közelítéssel megkonstruálható. A numerikusan meghatározott szerkezeteket

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

hitelesíti, hogy az azok alapján kiszámolt – egy-egy adott összetételt jellemző – párkorrelációs függvények és koordinációs számok többnyire jó egyezést mutatnak a diffrakciós módszerek segítségével meghatározott eredményekkel, noha probléma, hogy a rendszerek térkitöltése ebben a modellben sem egyezik meg a kísérletileg kapott értékekkel [Miracle 2006]. Ezen hibája ellenére ez a modell alkalmas arra, hogy elfogadható pontossággal megjósolja egy amorf rendszer fő szerkezeti tulajdonságait és hosszú távon kiindulópontul szolgálhat a fémüvegek deformációjának atomi szintű leírásához is [Miracle 2007].

1.3.2. A szabadtérfogat modell

A korábbiakban láttuk, hogy az amorf szerkezetben a tökéletes szoros illeszkedéshez képest „hibák” vannak jelen, az atom klaszterek közt szabadtérfogat alakul ki. Az 1.14. ábra két dimenzióban szemlélteti azt az egy-egy atomhoz tartozó v_f többlet térfogatot, amelyben az atom energiacsere nélkül mozoghat [Turnbull 1961].



1.14. ábra: A szabadtérfogat sematikus kétdimenziós ábrázolása. A besatírozott rész jelöli az egyes atomok középpontja számára elérhető területet. Az A atom diffúziós mozgásra is képes, míg a B és C igen szűk „atomkötrecbe” szorult [Zallen 1983].

Az ezzel foglalkozó modellt még a fémüvegek intenzív kutatásának kezdete előtt folyadékok viszkozitásának hőmérsékletfüggésének leírására dolgozta ki sikerrel Turnbull és Cohen [Turnbull 1961, 1970]. Ezt később Spaepen, Cargill és Taub sikerrel alkalmazta fémüvegekre [Cargill 1981, Taub 1980, Spaepen 1977, 1991]. A modell jelentőségét az adja,

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

hogy bizonyították, hogy a kialakuló szabadterfogat, azaz a sűrűségfluktuációk meghatározó szereppel bírnak a fémüvegek számos tulajdonságára nézve (pl. rugalmas állandók, elektromos vezetőképesség, viszkozitás, üvegátalakulási hőmérséklet) [Marcus 1979, Van den Beukel 1990, Taub 1980, Harms 2003]. A modell szerint annak a valószínűsége, hogy egy atomhoz v és $v+dv$ közé eső szabadterfogat tartozzon:

$$p(v)dv = \frac{v_f}{\Gamma} \exp\left[-\frac{\Gamma v}{v_f}\right], \quad 1.8$$

ahol Γ a szomszédos atomokhoz tartozó szabad térfogatok átlapolását figyelembe vevő konstans. Egy atom diffúziós mozgása abban az esetben lehetséges, ha a szabad térfogat fluktuációja révén a kiszemelt atom környezetében elér egy v^* kritikus térfogatot (lásd 1.14. ábra A atom). Ekkora méretű üreg kialakulásának, így egy diffúziós ugrás bekövetkeztének a valószínűsége:

$$c_f = \int_{v^*}^{\infty} p(v)dv = \exp\left[-\frac{\Gamma v^*}{v_f}\right]. \quad 1.9$$

Ezt felhasználva a diffúziós állandó a

$$D = \alpha \cdot \lambda^2 \cdot c_f \quad 1.10$$

alakban fejezhető ki, ahol α a geometria faktor, k az atomok ugrási frekvenciája, míg λ az átlagos ugrási távolság [Speapen 1991].

Ezzel a képpel a fémüvegek viselkedésének számos aspektusa jól magyarázható, azonban a modell alapvető megközelítése valójában nem teljesen pontos. Újabb molekuladinamikai szimulációk arra mutattak rá, hogy diffúzió során fent bemutatottnál jóval kollektívebb atommozgás figyelhető meg [Faupe 2003]. A kép tehát a környező atomok „cellájába” zárt atomokról helytálló ugyan, de az egyes atomok nem egyetlen nagy ugrással, hanem helyzetüket és szomszédjaikat folyamatosan változtatva, kollektív mozgás keretében jutnak ki belőle.

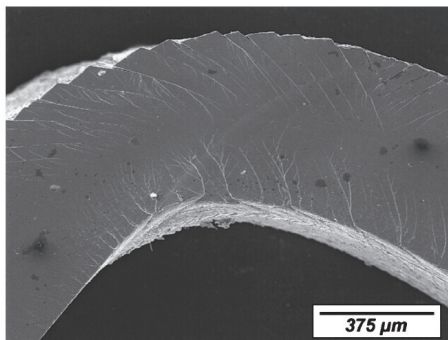
1.4. Fémüvegek deformációja

Tapasztalati tény, hogy a hőmérséklettől függően a fémüvegeknek két különböző deformációs módja figyelhető meg. Szobahőmérsékleten (jelentősen a T_g üvegátalakulási hőmérséklet alatt) a deformáció megindítása a kristályos anyagokhoz viszonyítva jóval nagyobb energiát illetve feszültséget igényel, folyáshatáruk jellemzően igen magas. A szükséges jelentős többletfeszültség alapvető oka a két rendszer szerkezete közti különbség, a periodikus anyagok esetén ugyanis a rácsban jelenlévő vonalhibák, a diszlokációk már relatív alacsony feszültségek mellett lehetővé teszik az atomok egymáshoz képesti elmozdulását. Ezzel szemben az amorf szerkezetben ilyen mozgékony szerkezeti hibák nem léteznek. Az egyes atomcsoportok széles skálán változó különféle lokális struktúrával rendelkeznek, így más típusú deformációs mechanizmusok alakulnak ki [Schuh 2007].

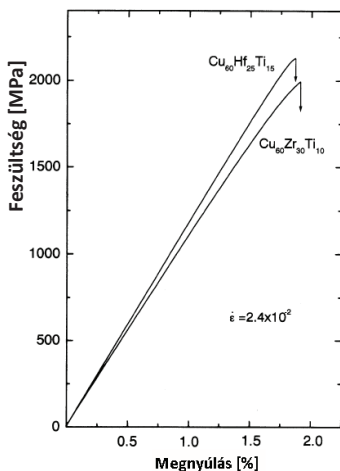
A hőmérséklet emelkedésével azonban a deformáció módja megváltozik, az üvegátalakulási hőmérsékleten a viszkozitás több nagyságrendet csökken (lásd 1.7. ábra), így a túlhűtött folyadék tartományban homogén viszkózus folyás figyelhető meg. A következőkben részletesen ismertetjük a két különböző deformációs mód jellemzőit.

1.4.1. Lokalizáció, a deformációs sávok kialakulása és deformációs lágyulás

Kísérletek azt mutatják, hogy fémüvegek alacsonyhőmérsékletű (azaz üvegátalakulási hőmérséklet alatti) deformációja során a szerkezet inhomogén módon, sávokba koncentrálódva (shear band - SB) deformálódik. Ezt szemlélteti az 1.15. ábra, ahol hajlított $Zr_{57}Nb_5Al_{10}Cu_{15,4}Ni_{12,6}$ ötvözetéről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételen mind a dilatált, mind a komprimált oldalon jól láthatóak a deformációs sávok képződése által keltett felületi lépcsők [Conner 2003]. Transzmissziós elektronmikroszkópos felvételek alapján megállapítható, hogy az SB-k összetételétől függetlenül mintegy 10-20 nm szélesek [Pekarskaya 2001, Zhang Y. 2006 A].



1.15. ábra: Hajlítással deformált $\text{Zr}_{57}\text{Nb}_5\text{Al}_{10}\text{Cu}_{15,4}\text{Ni}_{12,6}$ ötvözetről készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel. Jól láthatóak a deformációs sávok képződése által okozott felületi lépcsők [Conner 2003]

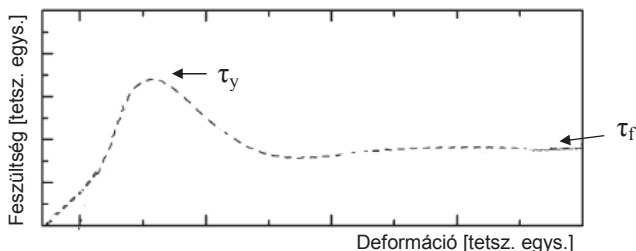


1.16. ábra: Cu-Zr-Ti és Cu-Hf-Ti fémüvegek feszültség-megnyúlás görbéje [Inoue 2001A]

A deformáció ily módon való lokalizációja erősen korlátozza a plaszticitást, és így fontos gyakorlati következményekkel jár a fémüvegek szerkezeti anyagként való felhasználhatóságára nézve. A deformációs sávok kialakulásának egyik fontos oka, hogy az amorf szerkezet nem tartalmaz kristályos anyagokra jellemző vonalhibákat, így azok a belső feszültségek sem alakulnak ki, melyek a kristályos fémekben a diszlokációk kölcsönhatásából

adódnak és az alakítási keményedést okozzák. Emiatt a fémüvegek szerkezete a perturbációkra érzékeny, könnyen instabillá válhat, deformáció hatására lokálisan alakítási lágyulás (strain softening) következik be [Schuh 2007]. Ez azt jelenti hogy egy-egy térfogatelem deformációja az okozott növekvő szabad térfogat koncentráció miatt lágyítja az adott elemet, így egyfajta pozitív visszacsatolásként további lokális deformációt tesz lehetővé [Argon 1979B]. Ennek hatására egytengelyű nyújtás esetén a fémüvegek plasztikus deformálhatósága igen csekély (egy tipikus feszültség-deformáció görbe látható az 1.16. ábrán), mivel egy-egy nyírási sáv mentén a törés könnyen bekövetkezik.

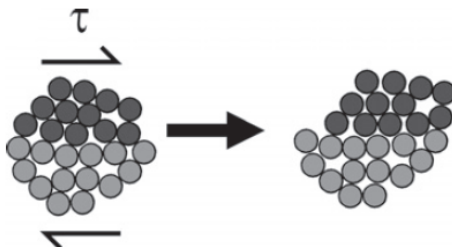
Azokban az esetekben tapasztalható csak plaszticitás, amikor a deformáció nem egy nyírási sávban koncentrálódik, hanem eloszlik egy több sávból álló rendszeren. Ez egyrészt a deformációs technika megválasztásával érhető el, azaz külső geometriai kényszerek segítségével [Huffnagel 2000], másrészt az anyag elődeformálásával, maradék összenyomó feszültségek bevitelével [Zhang Y. 2006 B]. Továbbá többkomponensű üvegek [Shen 1999] vagy a rendszerben nanokiválások [Flores 2003] létrehozásával, illetve akkor, ha a létrejövő nanokristályok veszik fel a deformáció egy részét [Pauly 2010]. A fémüvegekre jellemző sematikus feszültség-deformációs görbén (1.17. ábra) látható, hogy a folyáshatár (τ_y) elérését követően az ötvözet lágyulni kezd, és a deformáció döntő hányada a $\tau_f < \tau_y$ folyási feszültségen zajlik le. Az alakítási lágyulás mértékére bevezethető a $\kappa = \tau_f/\tau_y$ paraméter.



1.17. ábra: Plasztikusan deformálódó fémüveg sematikus feszültség-deformáció görbéje. A minta a folyáshatár (τ_y) elérését követően lágyul, és a további deformáció a τ_f folyási feszültségen zajlik le [Kato 2007 alapján]

1.4.2. Nyírási zónák

A fémüvegek szobahőmérsékletű deformációja során létrejövő, a nyírási sávok megjelenését okozó atomi mechanizmusok egészen pontosan még nem ismertek. Abban azonban az irodalomban konszenzus figyelhető meg, hogy a deformációs folyamat alapját lokális atomátrendeződések adják, melyeket általában nyírási zónának (shear transformation zone - STZ) hívnak [Argon 1979A]. STZ-nek alapvetően olyan időben nem rögzült atomklasztereket nevezünk, melyek a deformáció során inelasztikus torzuláson mennek át úgy, hogy közben egy energiagáton átjutva egy lokális energiaminumból egy másik hasonló minimumba kerülnek [Argon 1979, Falk 1999, Lund 2003]. Az 1.18. ábrán látható egy sematikus példa egy ilyen jellegű elmozdulásra, amikor τ nyírási feszültség hatására egy nagyobb, de időben nem rögzült atomcsoport egyben csúszik át egy másikon úgy, hogy a klasztereken belüli relatív atompozíciók csak kevésbé változnak.



1.18. ábra: Az atomi szintű deformáció fémüvegekben - nyírási zóna (STZ) kétdimenziós sematikus ábrázolása. [Argon 1979B]

Az STZ-k mérete igen széles skálán mozoghat. Az elmúlt években két- és háromdimenziós molekuladinamikai szimulációk alapján a paraméterek (pl. összetevők száma, méretek, atomi potenciálok stb.) változtatásával STZ-k néhánytól közel száz atomig terjedő méretben is megfigyelhetők voltak [Rottler 2003, Lacks 2001, Johnson W.L. 2005, Zink 2006]. Ezek a szimulációk összetételek széles spektrumában és különböző empirikus atomi potenciálok feltételezésével készültek, azonban mindegyikben megfigyelhető volt az STZ mechanizmus. Ez azt mutatja, hogy az STZ-k megjelenése általános jelenség a fémüvegek deformációja során, azonban szerkezetük, méretük és energiaviszonyaik összetételről összetételre változhatnak [Schuh 2007]. Fontos kiemelni, hogy az STZ-k nem

hibák az amorf szerkezetben abban az értelemben, ahogyan kristályos anyagok esetében hibákról beszélünk. Az STZ-ket a változás definiálja, ahogy egyik lépésről/pillanatról a másikra az atomi struktúra megváltozik. Természetesen ez nem azt jelenti, hogy az STZ-k az adott fémüveg szerkezetétől függetlenek lennének, épp ellenkezőleg. Deformáció esetén az aktiválódó STZ-k számos más lehetséges közül az energiaviszonyaik alapján választódnak ki, amely szoros kapcsolatban áll a lokális atomelrendeződéssel [Srolovitz 1981, Johnson W.L 2005 Zink 2006].

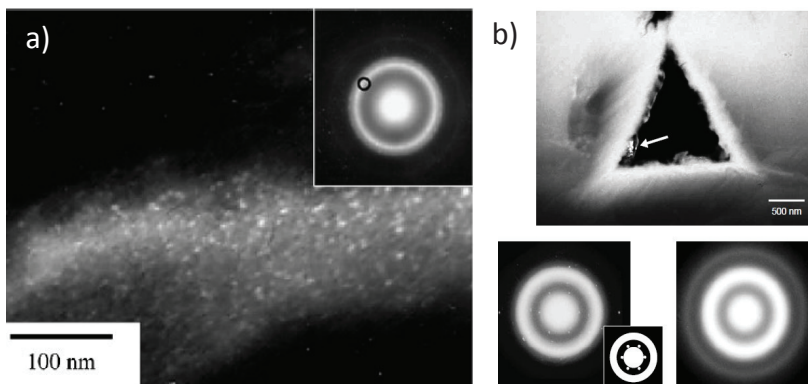
Az STZ kép jól illeszkedik az 1.3.2. fejezetben bemutatott szabadtérfogat modellhez is. Szemléletesen: a lokálisan több szabadtérfogattal rendelkező, a környező térfogathoz ezért gyengébben kapcsolódó tartományokban könnyebben indul be az atomátrendeződés, így ezen területek potenciális helyei lehetnek a deformáció lokalizációjának [Argon 1979, Speapen 1977]. Ezek az atomcsoportok feleltethetők meg az STZ-knek, melyek alacsony hőmérsékleten a képlékeny deformáció során a nyírási sávokban lokalizálódnak.

1.4.3. Hőmérséklet-emelkedés és nukleáció a nyírási sávok környezetében

Kísérletek rámutattak, hogy amorf anyagokban különféle deformációk során, úgymint hajlítás [Chen 2002, Jiang 2006], nano- [Kim 2002] és mikroindentálás [Wesseling 2003], golyósórlás [He 1995] és hideghengerelés [El Eskandarany 2003] a deformációs sávokban, illetve azok környezetében nanokristályok alakulnak ki (lásd 1.19. ábra hajlítás és nanoindentálás esetére [Jiang 2006, Kim 2002]). Ennek kapcsán számottevő vita bontakozott ki az irodalomban arról, hogy a deformációs sávok környezetében mekkora hőmérsékletnövekedés jöhet létre. Ezzel összefüggésben az is vitatott, hogy a megfigyelt nanokristályok létrejöttének oka ez az esetlegesen fellépő hőmérsékletváltozás, vagy azok pusztán a deformáció eredményei. Mivel az SB-k szélessége csupán 10-20 nm és igen rövid ideig aktívak, így a hőmérséklet direkt megfigyelése csaknem lehetetlen, ezért számos kutató elméleti úton törekedett a hőmérsékletváltozás meghatározására. Ezek a munkák igen eltérő eredményekre vezettek. A deformációs sávok kialakulását adiabatikusnak feltételezve [Leamy 1972] azok környezetében a hőmérsékletnövekedésre különböző csoportok az alkalmazott deformációtól (indentálás, törés, nyírás) és a deformáció lokalizációból adódó

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

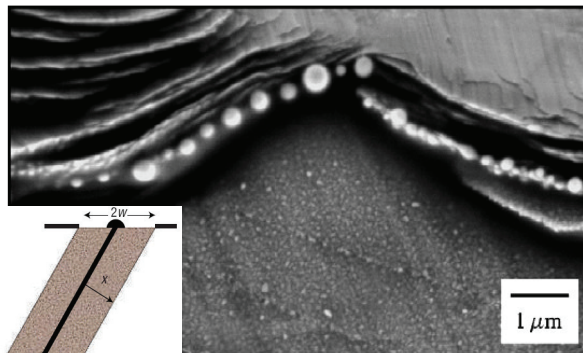
deformációs sebesség változásától függően 0,05 K és 1000 K közötti értékeket kaptak [Kim 2002, Flores 1999, Bengus 1993, Liu 1998, Wright 2001].



1.19. ábra: Transzmissziós elektronmikroszkópos képek és hozzájuk tartozó határolt területű diffraktogramok (SAED). **a)** Sötétlátóterű kép hajlított $\text{Al}_{90}\text{Fe}_3\text{Gd}_5$ szalagról, jól látható a nagyszámú nanokristály [Jiang 2006].

b) Világoslátóterű kép egy nanoindentálási nyomról $\text{Zr}_{17.9}\text{Cu}_{14.6}\text{Ni}_{10}\text{Al}_5\text{Ti}$ fémüveg ötvözetben, a nyíllal jelölt helyen lévő területről készült a baloldali SAED felvétel, míg a jobb oldali a nyomtól távolabb a változatlan amorfról [Kim 2002]

A hőmérséklet jelentős emelkedésére Lewandowski és Greer mutatott egyértelmű kísérleti bizonyítékot, és határozott meg annak eredményéből egy elfogadott maximális hőmérsékletet [Lewandowski 2006 A]. Kísérleteikben tömbi amorf minta felületét vékony ón réteggel vonták be, majd a mintát meghajlították, és azt tapasztalták, hogy az ón bevonat bizonyos sávok mentén megolvadt, majd apró cseppek formájában megszilárdult (Ezt szemlélteti a pásztázó elektronmikroszkópos felvétel az 1.20. ábrán).

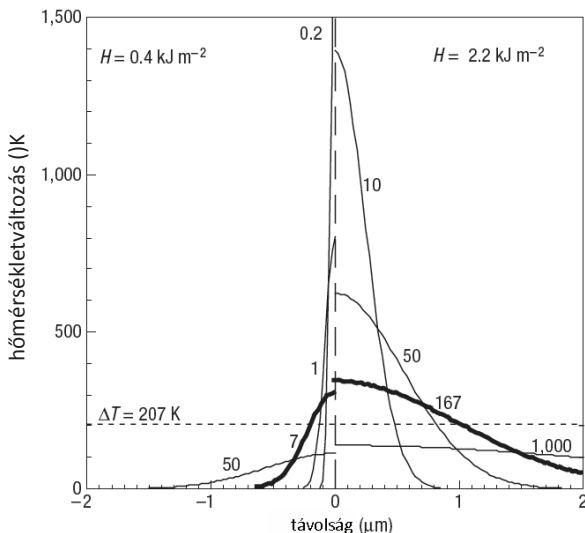


1.20. ábra: Eredetileg vékony ónréteggel bevont, meghajlított, tömbi amorf minta felszínének pásztázó elektronmikroszkópos képe. A deformációs sávok által okozott lépcsőkön az ón megolvadt, egyértelmű bizonyítékként szolgálva a deformációs sávok okozta hőmérséklet-emelkedésre. A betétábrán a felületre kilépő SB és az annak környezetében lévő w sugarú forró zóna felszínén megolvadt óncsepp sematikus képe látható [Lewandowski 2006 A].

Abból, hogy egy-egy óncsepp környezetében mekkora területen (w – lásd 1.20. betétábra) olvadt majd szilárdult újra meg a bevonat, következtetni lehet a deformációs sávokat körülvevő „forró zónák” szélességére, és abból pedig az egyes SB-k által leadott teljes hőmennyiségre. A kísérlet során az SB-k által disszipált $H = 0,4 \text{ kJm}^{-2} - 2,2 \text{ kJm}^{-2}$ felületi energia mellett a forró zónák átmérőjére $200 - 1000 \text{ nm}$ adódott. A hőmérsékletnövekedés időfejlődése egy deformációs sávtól x távolságra a hővezetési egyenlet vékonyréteg megoldása alapján meghatározható:

$$\Delta T = \left(\frac{H}{2\rho C \sqrt{\pi\alpha}} \right) \frac{1}{\sqrt{t}} \exp \left[-\frac{x^2}{4\alpha t} \right], \quad 1.11$$

ahol ρ a fémüveg sűrűsége C a fajhő, α a termikus diffúzivitás. A kísérletileg meghatározott két szélső hőmennyiségértékhez tartozó hőmérsékletprofilon látható (1.21. ábra), hogy a maximális hőmérsékletnövekedés 300 K és 1500 K közötti. Itt fontos hangsúlyozni, hogy a forró zónák w átmérője nagyságrendekkel nagyobb, mint az SB-é.



1.21. ábra: A hőmérsékletprofilok időfejlődése (ns-ban) két eltérő hőmennyiséget ($0,4 \text{ kJ m}^{-2}$ illetve $2,2 \text{ kJ m}^{-2}$) leadó deformációs sáv környezetében [Lewandowski 2006 A]

Ezek alapján kijelenthető, hogy a deformációs sávok környezetében megfigyelt nanokristályok létrejöttében szerepet játszik a magas hőmérséklet, azonban arra a kérdésre, hogy a nukleációt kizárólag a hőmérsékletnövekedés indukálja, vagy a deformáció közvetlen hatással is bír, még nem kapunk választ.

Szintén termikusan indukált nukleációra utaltak a nanokristályok környezetében megfigyelt diffúziós profilok [Csontos 1997]. Később azonban rámutattak, hogy az amorf anyagban eredetileg megtalálható kristályosodási csírák nélkül pusztán a magas hőmérséklet nem feltétlenül elegendő a megfigyelt méretű kristályszemcsék kialakulásához, mivel ez a magas hőmérséklet csak igen rövid ideig (~100 ns) áll fenn. Ez pedig mind a nukleációra, mind az azt követő kristálynövekedésre együttesen nem elegendő [Demetriou 2004]. Számos ezt alátámasztó kísérleti bizonyítékot találtak, melyek arra utalnak, hogy kizárólag a lokális hőmérséklet-emelkedés nem lehet felelős a deformációs sávokban történő kristályosodásért. Például Jiang és Atzmon megmutatták, hogy meghajlított amorf szalagokban lévő SB-kben csak a szalag hajlítás során összenyomott oldalán keletkeznek nanokristályok, a megnyújtottnon nem. Ez arra enged következtetni, hogy a szabadtérfogat eloszlásának a nukleációhoz szükséges atomtranszportra meghatározó befolyása van [Jiang 2006]. Azt

tapasztalták továbbá, hogy nanoindentálásnál nagyon alacsony terhelési sebesség esetén is keletkeznek nanokristályok, noha a hőmérsékletnövekedés ebben az esetben feltehetően igen csekély [Kim 2002, Jiang 2003].

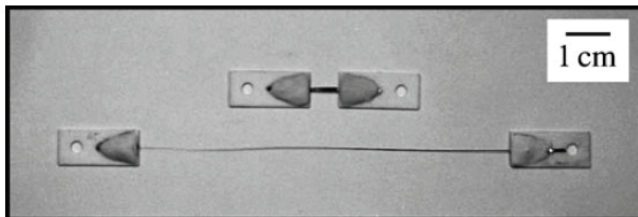
Számos elképzelés szerepel az irodalomban a deformáció szerepére vonatkozólag. Sokak szerint a nyírás drasztikusan megnöveli az atomi mozgékonytságot az SB-kben, és ez teszi lehetővé az intenzív nukleációt [Jiang 2003, Kim 2002]. Chen és munkatársai szerint a rövid távú rend így bekövetkező gyors megváltozása okozza az SB-kben nanokristályok kialakulását [Chen 1994]. Ezen túlmenően kétkomponensű amorf rendszereken végzett szimulációk kimutatták, hogy a nyírás markáns koncentrációfluktuációkat is okozhat a deformációs sávokban [Lund 2004]. Ez fázisszeparációhoz vezet, jelentősen lecsökkentve a nukleációhoz szükséges energiagátat, mivel annak számottevő részét a koncentrációfluktuációk kialakításához szükséges energia teszi ki [Cini 2000]. Ez az elmélet, amennyiben helyesnek bizonyul megmagyarázhatja a nanokristályosodás jellegének erős összetételfüggését is [Jiang 2003, Chen 1994]. Azonban a deformáció által okozott fázisszeparáció jelenségére jelenleg még csak indirekt bizonyítékok állnak rendelkezésre [Lohwongwatana 2006].

1.4.4. Deformáció az üvegátalakulási hőmérséklet közelében

Az alacsony hőmérsékleten történő (T_g alatti) deformációval szemben a túlhűtött folyadék állapotban a fémüvegek viszkozitása a Vogel-Fulcher összefüggést követi:

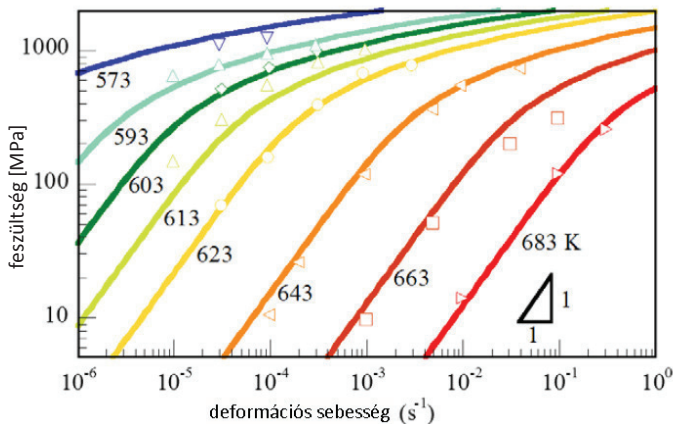
$$\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp \frac{Q \cdot T_{VF}}{T - T_{VF}}, \quad 1.12$$

és így drasztikusan, akár 15 nagyságrendet is változhat (η_0 , Q és T_{VF} összetételfüggetlen állandók) [Fulcher 1925, Angell 1995]. Ennek következtében a fémüvegek ebben a hőmérséklet tartományban homogén viszkózus folyadékként deformálhatók. Ekkor a szabad térfogat keltése és eltűnése dinamikus egyensúlyba kerül, így egyfajta állandósult folyás (steady-state flow) alakul ki. Ez az effektus a fémüvegek lehetséges felhasználása szempontjából is igen fontos, mivel ebben a tartományban nagy makroszkopikus deformációk érhetők el, a minták igen jól alakíthatók (1.22. ábra.) [Demetriou 2004, Kawamura 1998, Lewandowski 2006 B].

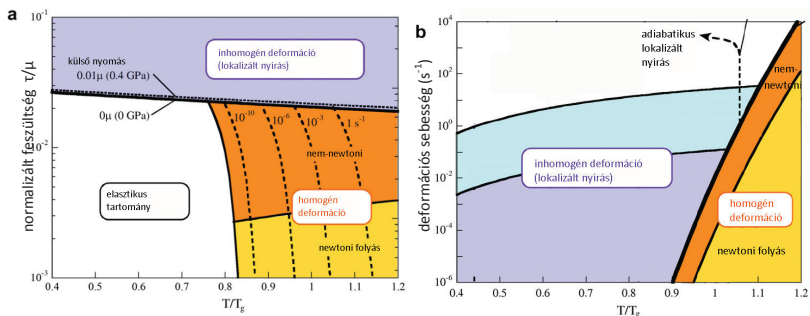


1.22. ábra: $\text{Pd}_{40}\text{Ni}_{40}\text{P}_{20}$ fémüveg szalag fényképe 620 K-en történt 1260%-os nyújtás előtt és után. [Kawamura 1998]

A plaszticitás és a viszkozus folyás azonban nem csak a hőmérséklettől, hanem az alkalmazott feszültségtől, illetve deformációs sebességtől is függ. Magas hőmérsékleten és alacsony alkalmazott feszültség mellett a folyás newtoni, azaz a feszültség arányos a deformációsebességgel. Ez jól megfigyelhető az 1.23. ábrán, ahol kis deformációsebességek esetén a görbék meredeksége közelít az egyhez, nagyobb sebességek esetén azonban a deformáció feszültségfüggése erőteljesen lecsökken, a folyás nem-newtonivá válik.



1.23. ábra: Feszültség-deformációsebesség görbék $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$ fémüveg állandósult folyására különböző hőmérsékleteken ($T_g=623$ K) [Lu 2003, Fu 2005, Schuh 2007].



1.24. ábra: A fémüvegek deformációs viselkedését összefoglaló deformációs térképek melyek **a)** a hőmérséklet-feszültség, illetve **b)** a hőmérséklet-deformációsebesség tengelyek függvényében mutatják a jellemző deformációs módokat. [Schuh 2007].

A fémüvegek deformációs viselkedése jól összefoglalható deformációs térképek segítségével, amelyek a hőmérséklet-feszültség, illetve hőmérséklet-deformációsebesség diagramokon mutatják a jellemző deformációs módokat (1.24. ábra). Az éles határ mindkét ábrán a magas hőmérsékletet és alacsony feszültséget, illetve kis deformációsebiséget jellemző homogén viszkózus deformációs mód és az inhomogén lokalizált deformációs tartomány között húzódik. A homogén móduson belül megkülönböztethető a newtoni illetve a nem-newtoni folyás tartománya [Schuh 2007].

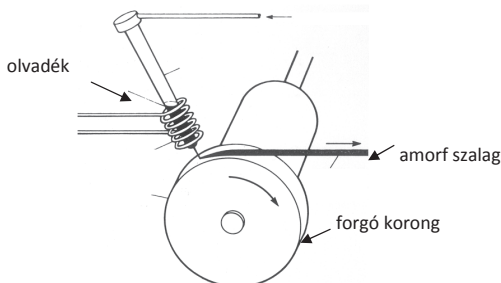
1.5. Fémüvegek előállítása

Fémüveget két alapvető elv: olvadék szerkezetének befagyasztásával, vagy szilárd fázisban a kristályos rendszerbe hibák bevitelével, a rend lebontásával hoznak általában létre. Mindkét elv konkrét megvalósítására számos gyakorlati módszer létezik. A következőkben ezek közül ismertetjük a legfontosabbakat.

1.5.1. Gyorshűtés

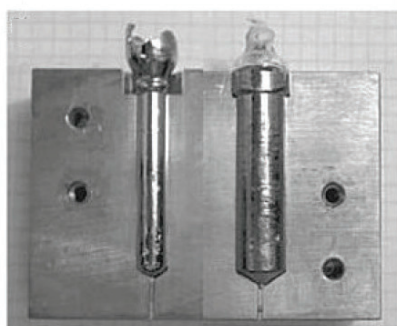
Amorf szerkezet előállítható az olvadék gyors lehűtésével az 1.2. fejezetben leírtaknak megfelelően. Ekkor a rendszert olyan nagy sebességgel hűtik le, hogy az az 1.3. ábrán látható módon elkerülje a kristályosodást. Mivel az amorf minta méretét jelentősen befolyásolja a hűtési sebesség (lásd 1.6. ábra), ezért célszerű minden összetételt csupán a lehető legkisebb kritikus sebességgel hűteni. Ez a sebesség az összetételtől függően akár több nagyságrendet is átfoghat.

Mivel az első kétalkotós amorf ötvözetek előállításához még extrém hűtési sebességekre (akár 10^{10} - 10^{12} K/s) volt szükség, ezért a fémüvegek kutatásának korai időszakában számos technikát dolgoztak ki ilyen nagyságrend elérésére, például: *lézeres ívegesítés, lecsapatás, „splat” hűtés* [Zallen 1983]. A napjainkra kifejlesztett ötvözetcsaládok esetében azonban már nem szükséges ilyen extrém nagy sebesség alkalmazása, ezért mára az egyik leggyakrabban használt technikává a *gyorshűtés (melt spinning)* vált. Ekkor egy kvarccsőben az indukciósan megolvasztott és homogenizált komponenseket védőgáz alatt, túlnyomás segítségével egy gyorsan forgó, folyékony nitrogén segítségével hűtött rézhenger palástjára lövik (1.25. ábra). Ezzel a technikával maximum 1 - 10 cm széles, de csupán körülbelül 20 - 100 μ m vastag amorf szalag nyerhető. Az elérhető relatíve nagy hűtési sebesség (körülbelül 10^6 K/s) miatt az anyagok széles körében alkalmazható [Inoue 2001A].



1.25. ábra: Fémüveg szalag előállítása gyorshűtési technikával

A fenti módszerekkel csupán kis méretű (legalább az egyik dimenzióban kisebb, mint 1 mm), a felhasználás szempontjából kevésbé hasznosítható mintákat lehet előállítani. Tömbi mintát igen jó üvegképző tulajdonsággal bíró (jellemzően igen sok komponensből álló [Inoue 2000]) rendszer megolvasztásával, majd lassú, akár 10^{-1} K/sec sebességgel, *réz-kokillában (öntőedényben)* történő megszilárdításával nyerhetünk (lásd 1.26. ábra). Napjainkban a legelterjedtebb, tömbi formában előállítható, kereskedelmi forgalomban is kapható ötvözetcsalád a Zr-Ti-Cu-Ni-Be rendszer (Vitreloy) [Peker 1993, Bakke 1995], melyből az alkalmazások szempontjából kiemelten fontos, centiméteres mintát is lehet önteni.



1.26. ábra: Réz öntőedényben lévő amorf minta képe [Groza 2007]

1.5.2. Szilárdfázisú amorfizáció

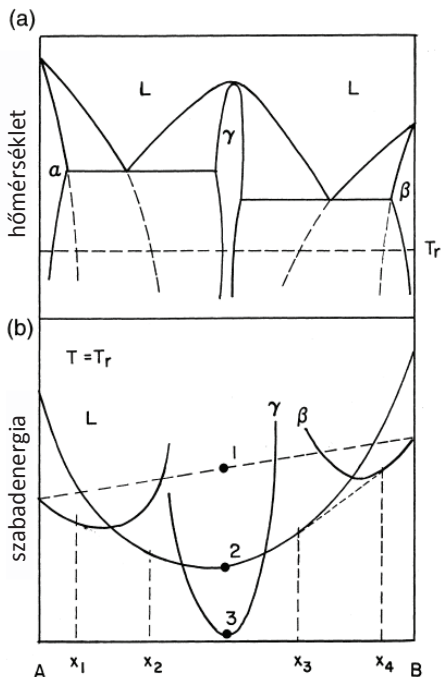
Az amorf szerkezet előállításának más módja ha rendezett szilárd fázisból indulunk ki, s azt deformálva próbálunk a rendezetlen szerkezethez eljutni. Ekkor a cél az, hogy a mintába minél több rácshibát: vakanciát, diszlokációt, fázis- vagy szemcsehatárt vigyünk, hisz ezek környezetében az atomok rendezetlenül helyezkednek el, a szemcsék belsejére jellemző periodicitást nem mutatják. Ebben az esetben a rendszer előbb nanoszemcsés, majd rendezetlen, amorf állapotba kerülhet [Suryanarayana 2001]. Azon anyagok családja, amelyek ilyen módon, mechanikai deformációval amorfizálhatók, nem pontosan egyezik meg azokkal, amelyek gyorshűtéssel [Suryanarayana 2001]. Ez a tapasztalat cáfolja azt a korábbi feltételezést, hogy szilárdfázisú amorfizáció esetében egyszerűen csak arról lenne szó, hogy a sűrűlódás hatására megolvadnak szemcsék, majd a környezetükkel érintkezve, gyorsan lehűlve amorf fázisba dermednek [Suryanarayana 2001]. Hogy valójában mi a szilárdfázisú amorfizáció pontos mechanizmusa, nem minden részletre kiterjedően ismert. Feltételezhetően a deformációval bevitt hibák, szemcsehatárok megnövekedő hányada, és a kialakuló rácstorzulások együttes hatása az, ami a rendezetlen szerkezet kialakulásához vezet. Erről a kérdésről manapság is számos publikáció jelenik meg.

Szilárdfázisú amorfizáció esetére Schwarz és Johnson dolgozott ki egy feltételrendszert mely szerint egy szilárd fázisban jól amorfizálható rendszerre jellemzőnek kell lenni a következőknek:

- A komponensek nagy negatív keveredési entalpiája
- Jelentős eltérés a komponensek kölcsönös-, és a létrejövő amorf fázisra vonatkozó diffúziós együtthatójában [Schwarz 1983]

Amennyiben a fenti két feltétel teljesül, úgy nagy képlékeny deformációk hatására nagy valószínűséggel amorf fázis jön létre, és nem intermetallikus ötvözet. Ez általánosságban termodinamikai és kinetikai szempontok alapján a következőképp magyarázható.

Tekintsünk egy hipotetikus kétalkotós fázisdiagramot, amelyen mindkét komponens szilárd fázisban is oldható a másikban és egy intermetallikus ötvözet is kialakulhat. (Ezt mutatja az 1.27.a ábra, ahol α és β jelöli a szilárdoldatokat, γ az intermetallikus vegyület míg L a folyadék fázis.). Az 1.27.b ábrán egy adott T_r hőmérséklethez tartozó szabadentalpia görbéket tüntettük fel feltételezve, hogy az amorf fázishoz tartozó szabadentalpia értéke megfeleltethető a túlhűtött folyadékénak.



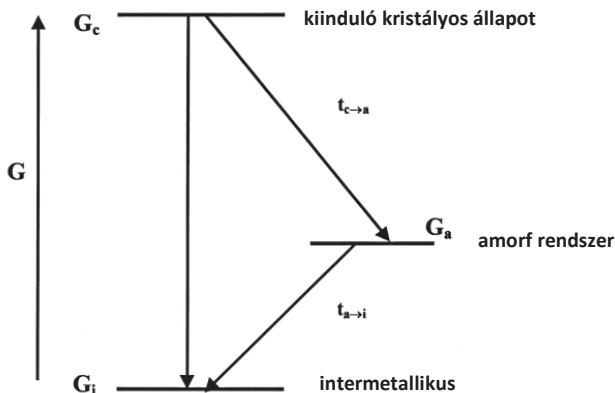
1.27. ábra: a) Hipotetikus kétalkotós fázisdiagram és b) a fázisokhoz tartozó szabad entalpia görbék egy adott T_r hőmérsékleten a szilárd fázisú amorfizáció illusztrálásához [Suryanarayana 2001]

A két tiszta komponens egyenlő arányú keverékéhez tartozó entalpiaértéket az 1-es pont mutatja. Amennyiben a két komponens egymásban szabadon diffundálhatna a rendszer a lehető legalacsonyabb entalpiájú állapotba kerülne (3 pont), és kialakulna az intermetallikus vegyület. Noha termodinamikailag ez a legkedvezőbb állapot, kinetikailag mégis blokkolható, ha a rendszer az amorf szerkezethez tartozó 2 pontban megakad. Ez a komponensek (lásd fenn), a T_r reakcióhőmérséklet és a t_r reakcióidő megfelelő megválasztásával érhető el (Schwarz 1983). T_r -nek és t_r -nek jellemzően a golyós malomban történő őrlés (lásd később) hőmérsékletét és az őrlés hosszát vehetjük. A T_r -nek több szempontból is fontos szerepe van. Semmiképp sem lehet túl magas, mert azon egyrészt átkristályosodna a kialakuló amorf rendszer, másrészt pedig az alacsonyabb hőmérsékleten lassabb a diffúzió, mely így gátolja az intermetallikus fázis nukleációját és növekedését, ezzel elősegítve az amorfizációt. A reakció idő hossza szintén kritikus, lehetővé kell tennie az

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

amorf fázis létejét, de nem indulhat el alatta az intermetallikus fázis megjelenése. A szilárd fázisú amorfizáció során a képződések karakterisztikus időskáláit valamint a szabadenergia viszonyokat (1.28. ábra) a következőképp foglalhatjuk össze:

$$t_{\text{kristályos} \rightarrow \text{amorf}} \ll t_{\text{kristályos} \rightarrow \text{intermetallikus}} \text{ és } t_{\text{kristályos} \rightarrow \text{amorf}} \ll t_{\text{amorf} \rightarrow \text{intermetallikus}}$$



1.28. ábra: Szilárdfázisú amorfizáció során fennálló szabadenergia viszonyok és az egyes fázisok kialakulásához szükséges karakterisztikus idők [Suryanarayana 2001 alapján]

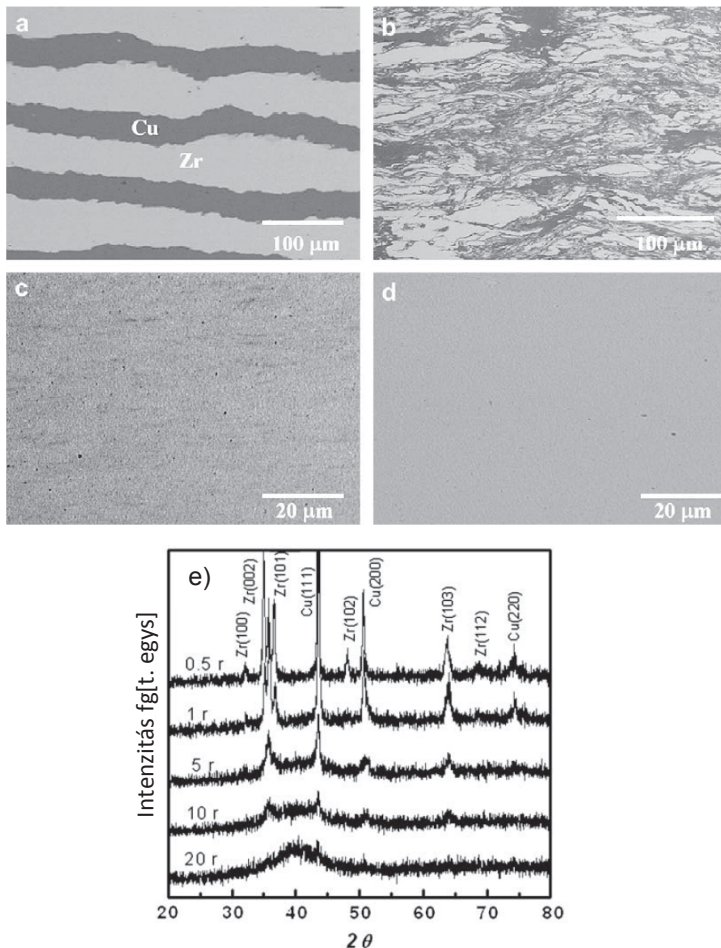
Kétségtelen azonban, hogy mindezen keretek között a megfelelő komponensek, hőmérséklet és reakcióidő megválasztása általában tapasztalati úton történik.

A legszélesebb körben elterjedt szilárdfázisú amorfizációra alkalmas technika a golyós őrlés (ball milling - BM). Ekkor egy általában acélból készült tégelybe por formában helyezik a komponenseket, és azokat acél golyók rendezetlen becsapódásai ötvözik össze. Egy Ni-Nb rendszer elemi porokból történő sikeres amorfizálása óta [Koch 1983] számos két- és háromalkotós (valamint még több komponensből álló) rendszer golyós malomban történő amorfizálásáról számoltak be. A folyamat során néhány kivételtől eltekintve előbb egy vagy több intermetallikus fázis keletkezik, és csak hosszabb őrlési időt (a rendszerbe vitt nagyobb mennyiségű deformációs energiát) követően alakul ki amorf szerkezet [Suryanarayana 2001].

Mintegy 10 évvel ezelőtt figyelték meg, hogy nagynyomású csavarással deformált (lásd részletesebben a 2.1 fejezetben) tömbi Nd(Pr)–Fe–B rendszerekben szintén előállítható csekély mennyiségű amorf hánnyad [Stolyarov 1998]. Később sávokban lokalizálódott illetve felületen megfigyelhető amorf réteget sikerült előállítani Ni-Ti [Sergueeva 2003] és Cu-Zr-Ti rendszerben is [Révész 2006]. Ezt követően előhengerelt Cu, Zr (és Al) lapok nagynyomású

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

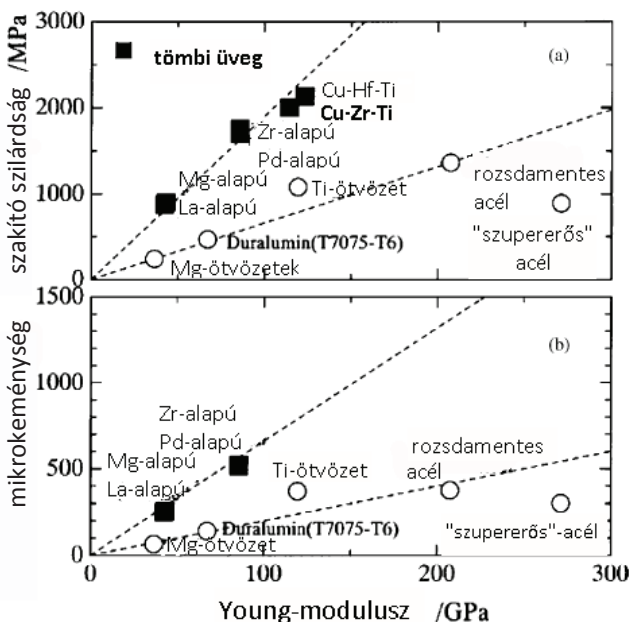
csavarásával több összetétel esetén is sikerült teljesen amorf korongokat előállítani [Sun 2008, 2009], melynek folyamatát az 1.29. ábra szemlélteti.



1.29. ábra: $\text{Cu}_{62}\text{Zr}_{38}$ arányban összehengerelt lapok mikroszerkezete pásztázó elektromos képen a) 0 b) 1 c) 10 és d) 20 fordulat után, illetve e) a röntgenprofil változása a deformáció függvényében [Sun 2009]

1.6. Fémüvegek mechanikai tulajdonságai és lehetséges felhasználása

A fémüvegek általában olyan mechanikai tulajdonságokkal illetve tulajdonság kombinációkkal rendelkeznek, amelyek az ugyanolyan összetételű kristályos fázisok esetében nem figyelhetők meg. Ennek a különbségnek az oka a fémüvegek kristályos anyagokétól gyökeresen eltérő deformációs mechanizmusa (lásd 1.4. fejezet) [Inoue 2002]. A kísérleti eredményeket összehasonlítva megállapítható, hogy a fémüvegek folyáshatára, rugalmas energia tárolási képessége, szakító szilárdsága és mikrokeménysége számottevően nagyobb (1.30. ábra), míg rugalmas állandójuk általában jelentősen kisebb, mint a hasonló összetételű kristályos anyagoké. Látható, hogy az egyes mechanikai paraméterek a fémüvegek esetén is közel lineáris kapcsolatban vannak a Young-modulusszal ebben az esetben azonban az illesztett egyenes meredeksége jóval nagyobb, mint a kristályos anyagok esetén.



1.30. ábra: Amorf és kristályos anyagok nyújtási szakítószilárdsága és mikrokeménysége a Young-modulusz függvényében [Inoue 2002]

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

Napjainkban már az alkalmazás szempontjából hasznos méretben (legalább 1 cm-es átmérőjű rúdként) előállítható fémüveg ötvözetcsaládok száma igen nagy, a felhasználás szempontjából fontos Zr- [Peker 1993] Fe- [Ponnambalam 2004], Co- [Amiya 2006] Ni- [Zeng 2010] és Cu- [Zhang Q 2006] alapú tömbi fémüvegek egyaránt léteznek. A legalább 1 cm átmérővel előállítható fémüveg ötvözeteket és legjellemzőbb tulajdonságaikat foglalja össze az 1.1 táblázat [Inoue 2007]. Ezek a tömbi fémüvegek nem csupán jó üvegeképző tulajdonságokkal rendelkeznek, hanem kivételes mechanikai tulajdonságokkal is, melyek bizonyos alkalmazások számára kifejezetten előnyössé teszik őket. Az ipari felhasználásukra számos területen történnék kísérletek, nem csupán az e dolgozat keretei közt részletesebben tárgyalt mechanikai szempontok figyelembevételével: (a) szerkezeti anyagként való felhasználás, pl. precíziós optikai eszközökben, mikromotorokban, mikrorugóként, sporteszközökben stb.; (b) mágneses eszközökben pl. transzformátorok magjaként, nagyfrekvenciás mágnesek árnyékoló pajzsaként stb.; (c) kémiai alkalmazás pl. üzemanyagcellák falaként [Inoue 2007].

Összetétel	átmérő D (mm)	leírt fontos tulajdonság	publikálás éve
Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni₁₀Be_{22,5}			1993
Pd₄₀Ni₄₀P₂₀	25	nagy szakítószilárdság (1700 MPa)	1996
Mg₅₆Cu_{26,5}Ag_{8,5}Gd₁₁	25	nagy szakítószilárdság (1000 MPa)	2005
Fe₄₈Cr₁₆Mo₁₄C₁₅B₆Er₂	12		2004
Co₄₈Cr₁₅Mo₁₄C₁₅B₆Tm₂	10	nagy szakítószilárdság (4000 MPa)	2006
Cu_{44,25}Zr₃₆Ti₅Ag_{14,75}	10	nagy szakítószilárdság (1970 MPa),	2006
Ni₅₀Pd₃₀P₂₀	21	nagy szakítószilárdság (1780 MPa), rugalmasan összenyomható	2007

1.1. táblázat Legalább 1cm átmérőjű rúdként önthető fémüvegek és legjellemzőbb tulajdonságaik [Inoue 2007 nyomán]

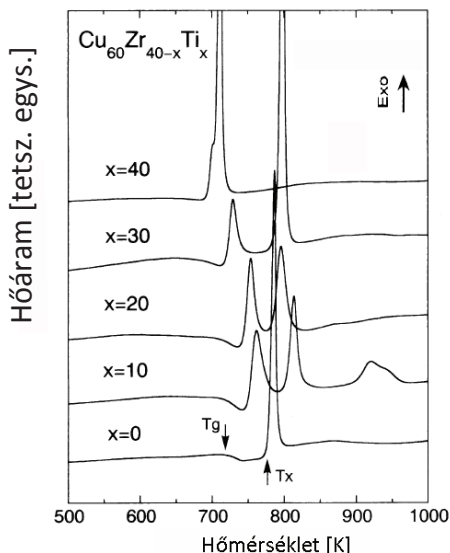
A táblázatban szerepel egy igen nagy törési feszültséggel (fracture strength – a törési terhelés és a végső keresztmetszet hányadosa) rendelkező Cu-Zr alapú ötvözet is, melyet 2006-ban állítottak elő 10 mm-es átmérővel. Mivel kísérleti munkám során ilyen típusú (Cu-Zr-Ti) fémüveg ötvözetekkel foglalkoztam, ezért célszerű ezt az ötvözetcsaládot részletesebben áttekinteni.

1.7. Gyorshűtött, Cu-alapú amorf ötvözetek

A nyolcvanas évek elejétől számos jó üvegeképző tulajdonságú, réz alapú anyagcsaládot írtak le, illetve vizsgáltak meg részletesen. Ezek között voltak két- (pl. Cu-Zr, Cu-Hf, Cu-Pd), [Inoue 1981] három- (Cu-Zr-Ti illetve Cu-Hf-Ti) [Inoue 2001A, B], valamint négy- (Cu-Ti-Zr-Ni, Cu-Zr-Hf-Ti) [Lin 1995], sőt ötkomponensű (pl. Cu-Ti-Zr-Ni-Sn) [Li 2000] rendszerek is.

A Cu-Zr és a Cu-Hf kétalkotós amorf rendszerek termikus és mechanikai tulajdonságait régóta vizsgálják [Inoue 1981], és ismert, hogy mindkét ötvözetcsalád széles összetétel tartományban amorfizálható. Azonban azt, hogy a Cu-Zr rendszer a kétalkotós ötvözetek közül egyedülálló módon még tömbi (> 1 mm) formában történő üvegeképzésre is alkalmas, csak több mint 20 év után ismerték fel [Xu 2004]. Az elmúlt években az irodalomban molekuladinamikai szimulációk modellanyagaként is gyakran szerepel ez a rendszer, segítségével vizsgálják a fémüvegek szabadtérfogata, plaszticitása és üvegeképző tulajdonságai közötti összefüggéseket [Xu 2004, Lee 2007].

A Cu-Zr kétalkotós rendszert kiindulópontként is használják további, még magasabb GFA-jú üvegeképző összetételek tervezésekor. Ezekben az esetekben többnyire alumíniumot [Wang 2005], alumíniumot és ritkán előforduló összetevőket (pl. Y, Ce) [Lee 2006] vagy titánt ötvöznek hozzá [Inoue 2001A]. Ez utóbbi esetén számos az üvegeképző hajlamot leíró paraméter drasztikusan megváltozik. A titán hányad növekedtével mind a T_g üvegátalakulási hőmérséklet, mind a ΔT_x túlhűtött folyadék tartomány szélessége monoton csökken. Az átalakulás jellege is megváltozik két-, illetve háromlépcsősre (1.31. ábra). A Ti komponens hatására a Cu-Zr-Ti rendszer nem csupán szalag, de igen széles tartományban tömbi formában is alkalmas üvegeképzésre [Wang 2007]. Sikerült már rézkokillában való hűtéssel 70 mm hosszú, 7 mm átmérőjű hengert, és $30 \times 70 \times 2$ mm³ térfogatú hasábot is előállítani [Inoue 2001A], sőt további komponensek, pl. ezüst hozzáadásával a méretek tovább növelhetők [Dai 2006].



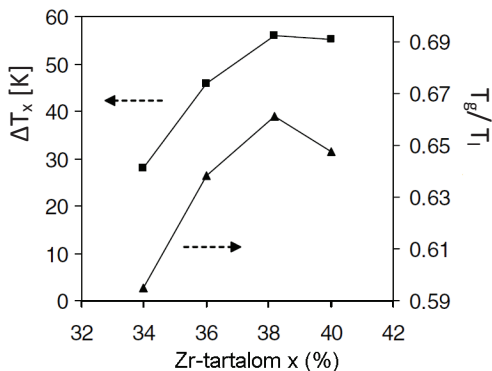
1.31. ábra: Különböző összetételű Cu-Zr-Ti fémüvegek termogramjai [Inoue 2001A]

A Cu-Zr-Ti alapú rendszerek fontos előnye, hogy kiemelkedő mechanikai tulajdonságaik (pl. magas folyáshatár) (lásd 1.30. ábra) mellett maximális méretük sem marad el más, ritkán előforduló összetevőket is tartalmazó, ezért nagyságrendekkel költségesebb (pl. Vitreloy) tömbi fémüvegekétől. Így a jövőben, további sikeres fejlesztések esetén felmerülhet a szerkezeti anyagokhoz kapcsolódó alkalmazása [Qin 2006, Inoue 2007]. A következőkben a kétalkotós Cu-Zr és a háromalkotós Cu-Zr-Ti fémüveg ötvözetcsaládokat mutatjuk be.

1.7.1. Üvegekészítés a Cu-Zr rendszerben

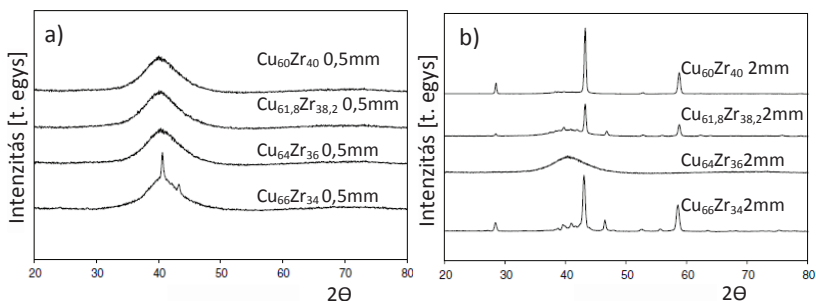
A Cu-Zr kétalkotós rendszer széles összetétel tartományban (a Zr tartalom hozzávetőlegesen 30%-tól 70%-ig változhat) alkalmas üvegekészésre [Inoue 2001A]. Az 1.32. ábra a legoptimálisabbnak bizonyult 34-40% közötti Zr hányad [Xu 2004] között mutatja a különböző Cu_{100-x}Zr_x, gyorsítással előállított amorf szalagok termogramjaiból meghatározott ΔT_x túlhűtött folyadék tartományt és a T_g/T_1 redukált üvegalakulási hőmérsékletet. Látható,

hogy mind a két paraméter a 38%-os Zr tartalomnál éri el a maximumát, mely arra enged következtetni, hogy itt a legjobb üvegtévképző a rendszer.



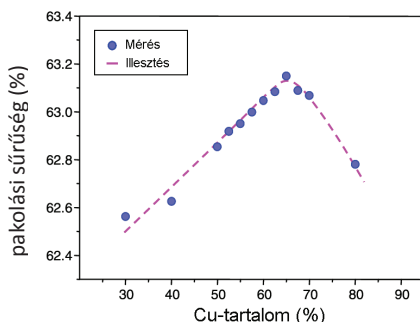
1.32. ábra: Gyorshűtéssel előállított $\text{Cu}_{100-x}\text{Zr}_x$ amorf szalagok ΔT_x túlhűtött folyadék tartományának és a T_g/T_l redukált üvegtálasulási hőmérsékletének változása a Zr-tartalom függvényében. [Xu 2004]

A kísérleti tapasztalatok azonban cáfolják ezt a várakozást, a maximálisan önthető méret a tapasztalatok szerint ugyanis a 36%-os Zr hányadnál érhető el. Ezt mutatja az 1.33. ábra, amelyen a) 0,5 mm és b) 2,0 mm átmérőjű különböző összetételű rudak röntgen diffraktogramjai láthatók. Szembeötlő, hogy a kisebb átmérővel 40-től 36%-os Zr-tartalomig önthetők amorf minták, ellenben 2 mm-es átmérővel kizárólag a $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ összetételnél állítható elő amorf szerkezet [Xu 2004].



1.33. ábra: a) 0,5 mm és b) 2,0 mm átmérőjű különböző összetételű Cu-Zr rudak röntgen diffraktogramjai. Szembeötlő, hogy a nagyobb méretben amorf ötvözet kizárólag a $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ összetételnél állítható elő [Xu 2004].

E meglepő viselkedés magyarázatát molekuladinamikai szimulációk segítségével sikerült megadni [Park 2007, 2008]. Park és munkatársai megmutatták, hogy az atomok pakolási sűrűségének a Cu-Zr kétalkotós fémüveg rendszerben a $\text{Cu}_{64}\text{Zr}_{36}$ összetételnél van a maximuma (1.34. ábra), ezzel összefüggésben a szabadtérfogatnak minimuma. Ennek oka, hogy ennél az összetételnél alkotják az amorf szerkezetet szorosan pakolt atomklaszterek a legnagyobb hányadban – míg a Zr-hányad csekély változásának hatására a lazábban pakolt klaszterek aránya növekszik [Park 2008]. Megállapítható tehát, hogy az atomi pakolás hatékonyságának növekedése, így a szabadtérfogat csökkenése segíti az üvegeképzést.



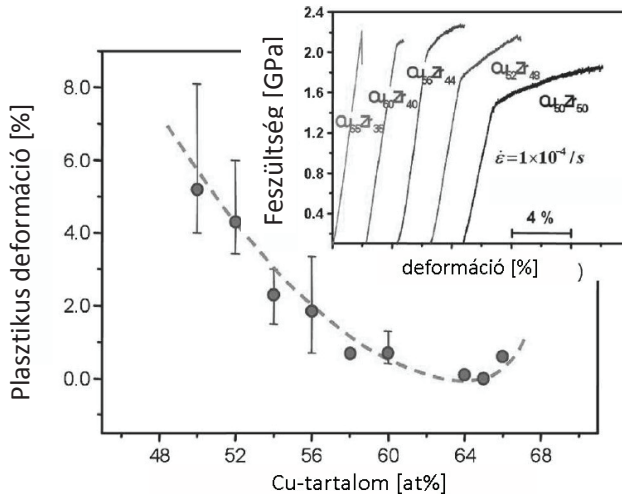
1.34. ábra Az atomi pakolási sűrűség változása a Cu-tartalom függvényében Cu-Zr fémüvegek esetén kísérletek illetve molekuladinamikai szimulációk alapján. [Park 2007]

A rendszerben lévő szabadtérfogatnak, illetve az ezzel összefüggésben lévő atomi pakolási sűrűségnek jelentős hatása van azonban a fémüvegek mechanikai tulajdonságaira is. Az 1.35. ábrán különböző kétalkotós $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$ tömbi fémüvegek összenyomás során felvett feszültség-deformáció görbéi (betétábra) valamint a képlékeny tartomány nagysága látható a Cu-tartalom függvényében. A rugalmas tartomány mindegyik összetétel esetén mintegy ~2%, azonban az összetétel változásával a folyásfeszültség és a plaszticitás is jelentősen megváltozik. Az 1.34. ábrával összehasonlítva megállapíthatjuk, hogy a legkisebb plaszticitás a vizsgált ötvözetek közül legnagyobb pakolási sűrűségű $\text{Cu}_{65}\text{Zr}_{35}$ összetételhez tartozik. A Cu-hányad helyett a pakolási sűrűség függvényében ábrázolva a mechanikai paramétereket (képlékeny tartomány, folyásfeszültség) pedig látható, hogy egyértelmű korreláció áll fenn e mennyiségek között (1.36. ábra).

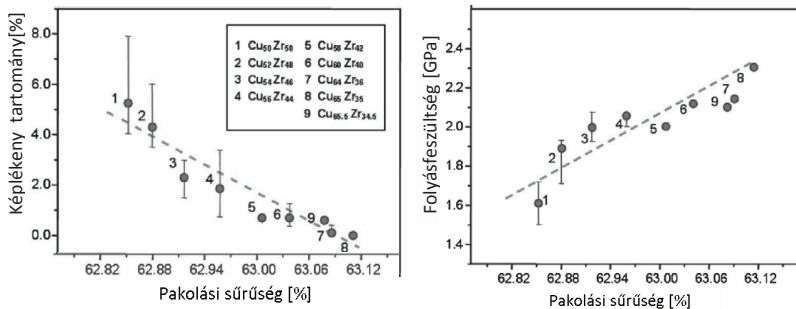
Összefoglalásként megállapítható tehát, hogy az igen széles intervallumban amorfizálható Cu-Zr rendszerben a szabadtérfogat mennyisége meghatározó jelentőségű a fémüvegek üvegeképző hajlamára és mechanikai tulajdonságaikra nézve egyaránt. Azonban

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

míg a szabadtérfogat csökkenése az üvegeképzést segíti, addig az alkalmazhatóság szempontjából sok esetben igen fontos plasztikus deformálhatóságot rontja.



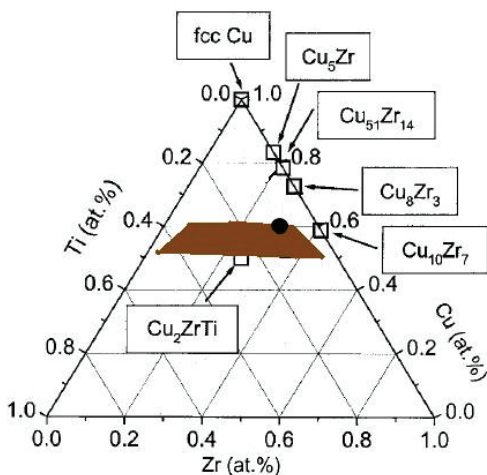
1.35. ábra: A plaszticitás összetétel függése a $\text{Cu}_x\text{Zr}_{100-x}$ rendszerben. A betétabrán a feszültség-deformáció görbe látható néhány kiemelt esetre.



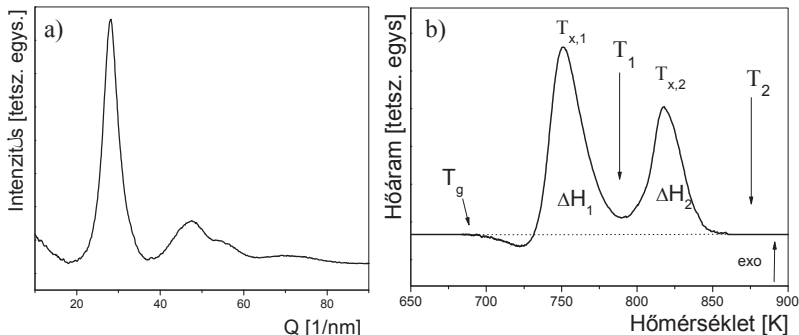
1.36. ábra: a) A plasztikusan deformálható tartomány és b) a folyásfeszültség függése a pakolási sűrűségtől Cu-Zr fémüvegek esetén.

1.7.2. A Cu-Zr-Ti amorf ötvözetek mikroszerkezete és kristályosodása

Az előzőekben bemutatott Cu-Zr kétalkotós rendszerhez Ti-t ötvözve az üvegpépző hajlám javul, és a Cu-Zr-Ti rendszerben már igen széles összetétel tartományban állítható elő tömbi ($D \geq 1$ mm) fémüveg [Wang 2007]. Ezt mutatja az 1.37. ábrán látható háromalkotós fázisdiagramon szereplő besatírozott terület [Arroyave 2008]. Optimális összetételnek a $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ mondható, (● jelöli az 1.37. ábrán) mivel termikusan ez a legstabilabb és ez állítható elő a legnagyobb átmérővel. [Quing 2007, Wang 2007]. Emellett mikrokeménysége [~ 6 GPa] és folyáshatára [$\sim 1,77$ GPa] is kiemelkedő [Concstell 2004A], amely a lehetséges alkalmazások szempontjából lehet fontos.

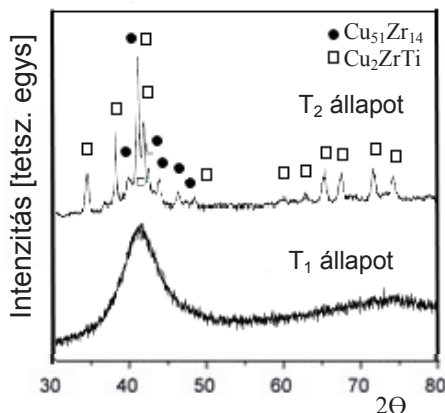


1.37. ábra: A Cu-Zr-Ti háromalkotós rendszer fázisdiagramja. A besatírozott terület mutatja azt az összetétel-tartományt, melyben tömbi ($D \geq 1$ mm) fémüveg állítható elő. ● jelzi az általunk vizsgált $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ összetételt, és □ környező stabil fázisokat [Arroyave 2008 és Kovács 2005 alapján].



1.38. ábra: a) A $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ fémüveg transzmissziós röntgendiffraktogramja és
b) DSC-termogramja

Az amorf a $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ ötvözethez tartozó transzmisszióban készült röntgen diffraktogram és DSC-termogram az 1.38. ábrán látható. A szalag mikroszerkezetét az amorf anyagok esetén tipikus diffúz halok jellemzik (1.38.a ábra). Ezek pozíciójából megállapítottuk a karakterisztikus első- és másodsomszéd távolságot (lásd 1.3.1. fejezet), melyekre 2,77 Å és 4,67 Å adódott. Az amorf szalag kaloriméterben történő lineáris felfűtése során egy endoterm (T_g) és két exoterm (T_{x1} és T_{x2}) csúcs figyelhető meg (1.38.b ábra).



1.39. ábra Az első illetve második átkristályosodási csúcs fölé lineárisan felfűtött $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ fémüveg röntgendiffraktogramjai [Concustell 2004A alapján]

1. Fémüvegek fogalma és tulajdonságai

A felfűtés során az endoterm szakaszban szerkezeti relaxáció zajlik le, míg a kristályosodás a két exoterm lépcsőben történik [Concustell 2004B]. A 790 K-re (az első átkristályosodási csúcs fölé – T_1 az 1.38b ábrán) lineárisan felfűtött illetve a teljesen átkristályosított mintákon készült röntgendiffraktogramok az 1.39. ábrán láthatók. Megfigyelhető, hogy a kristályos fázis jelenlétére utaló Bragg-csúcsok csak a teljes átkristályosítást követően jelennek meg, az első a diffraktogramokon nem látható érdemi változás a kiinduló állapothoz képest [Concustell 2004A]. Ennek oka, hogy az, hogy első lépcső során mintegy 5 nm-es $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ nanoszemcsék kristályosodnak ki, melyek röntgendiffrakcióval nem érzékelhetők, míg a második lépcső során párhuzamosan jelenik meg a jóval kisebb rácsállandójú (lásd 1.2. táblázat) Cu_2ZrTi hexagonális fázis, valamint növekednek a korábban kivált nanoszemcsék [Concustell 2004 A, Jiang 2003].

A későbbi fejezetek jobb megértése céljából az 1.2. táblázatban összefoglaltam a munkánk során vizsgált különböző Cu-Zr-Ti összetételű amorf ötvözetekben termikus hatásra kialakuló kristályos fázisokat és azok jellemzőit.

Kiinduló ötvözet	hőkezelés módja	megjelenő fázisok	tér-csoport	rács-paraméter	forrás
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{Ti}_x$ ($x=15,20,22,25,30$)	lineáris	hcp $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, majd hcp Cu_2ZrTi	P6/m -----		Concustell 2004 B
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	izoterm	1. lépcső - hcp $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ 2. lépcső - hcp Cu_2ZrTi	P6/m P6 ₃ /mmc	$a=1,1235\text{nm}$ $c=0,8271\text{nm}$ $a=0,5105\text{nm}$ $c=0,8231\text{nm}$	Jiang 2003
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$	izoterm lineáris	és $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ Cu_2ZrTi			[S13]
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$	lineáris izoterm	és 1. lépcső: $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, ----- 2. lépcső: Cu_2ZrTi - szerű	P6/m P6 ₃ /mmc	$a=1,13\text{nm}$ $c=0,824\text{nm}$ ----- $a=0,514\text{nm}$ $c=0,823\text{nm}$	Concustell 2004 A
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$	izoterm	1. lépcső - $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$	P6/m	$a=1,124\text{nm}$ $c=0,827\text{nm}$	Jiang 2003

1.2. táblázat: Különböző Cu-Zr-Ti összetételű amorf ötvözetek esetén kialakuló kristályos fázisok és azok jellemzői

Hivatkozások

- Amiya K, Inoue A: *Mater. Trans., JIM* **47**, 1615 (2006)
- Angell C.A: *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1**, 578 (1996)
- Angell C.A: *Science*, **267**, 1924 (1995)
- Argon A.S, Kuo H.Y: *Mater Sci Eng.* **39**, 101 (1979) A
- Argon A.S: *Acta Metall.* **27** 47 (1979) B
- Bakke E, Busch R, and Johnson W.L: *Appl. Phys. Lett.* **67**, 3260 (1995)
- Barrat J.-L, Badro J, Gillet P: *arXiv:cond-mat/9612154v1* (1996)
- Bengus, V.Z, Tabachnikova E.D, Shumilin S.E, Golovin Y.I, Makarov M.V, Shibkov A.A, Miskuf J, Csach K, Ocelik V: *Int. J. Rapid Solid.* **8**, 21 (1993)
- Bian X, Guo J, Lv X, Qin X, Wang C: *Appl. Phys. Lett.* **91**, 221910 (2007)
- Biswas K, Venkatataman S, Zhang W.Y, Ram S, Eckert J: *J. Appl. Phys.* **100**, 023501 (2006)
- Boucharat N, Hebert R, Rösner H, Valiev R, Wilde G: *Scripta Mat.* **53**, 823 (2005)
- Buchenau U, Wischniewski A: *Phys. Rev.B*, **70**, 092201 (2004)
- Busch R: *JOM*, **52**, 39, (2000)
- Cahn R. W.: *Physcial Metallurgy* Univ. Of Sussex (1970)
- Cahn R.W: *Encyclopedia of Materials Science and Engineering* Pergamon Press, Oxford (1988)
- Cargill G.S, Spaepen F.: *J. Non-Cryst. Solids* **43**, 91 (1981)
- Chen H, He Y, Shiflet G.J, Poon S.J: *Nature* **367**, 541 (1994)
- Christian J.W: *The Theory of transformation in Metals and Alloys* Pergamon, Oxford (1975)
- Cini E, Vinet B, Desre P.J: *Philos. Mag. A* **80**, 955 (2000)
- Concustell A, Révész Á, Suriñach S, Varga L.K, Heunen G, Baró M.D: *Intermetallics* **12**, 1063 (2004) B
- Concustell A, Révész Á, Suriñach S, Varga L.K, Heunen G, Baró M.D: *J. MR.* **19**, 505 (2004)A
- Conner R.D, Johnson W.L, Paton N.E, Nix W.D: *J Appl Phys.* **94**, 904 (2003)
- Csontos A.A, Shiflet G.J: *Nanostruct. Mater.* **9**, 281 (1997)
- Dai C.L, Guo H, Shen Y, Li Y, Ma E, Xu J: *Scripta Mater.* **54**, 1403 (2006)
- Debenedetti P.G., Stillinger F.H.: *Nature* **410**, 259 (2001)
- Demetriou M.D, Johnson W.L: *Acta Mater.* **52**, 3403 (2004)
- El Eskandarany M.S, Saida J, Inoue A: *Acta Mater.* **51**, 4519 (2003)
- Evteev A.V, Kosilov A.T, Levchenko E.V: *Acta Mater.* **51**, 2665 (2003)
- Falk M.L: *Phys Rev B* **60**, 7062 (1999)

- Faupel F, Frank W, Macht M-P, Mehrer H, Naundorf V, Rätzke K, Schober H.R, Sharma S.K, Teichler H: *Rev. Mod. Phys.* **75**, 237 (2003)
- Flores K.M, Dauskardt R.H: *J. Mater. Res.* **14**, 638 (1999)
- Flores K.M, Johnson W.L, Dauskardt R.H: *Scripta Mater.* **49**, 1181 (2003)
- Fu X.L, Li Y, Schuh C.A: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 241904 (2005)
- Fulcher G. S: *J. Am. Ceram. Soc.* **6**, 339 (1925)
- Ge L, Hui X, Wang E.R, Chen G.L, Arroyave R, Liu Z.K: *Intermetallics* **16**, 27 (2008)
- Groza J.R, Shackelford J.F, Lavernia E.T, Powers M.T: *Materials Processing Handbook*, Taylor&Francis Group (2007)
- Harms U, Jin O, Schwarz R.B: *J. Non-Cryst. Solids* **317**, 200 (2003)
- He Y, Shiflet G.J, Poon S.J: *Acta Metall Mater.* **43**, 83 (1995)
- Huffnagel T.C, Brennan S: *Phys. Rev. B* **67**, 014203 (2003)
- Huffnagel T.C, El-Deiry P. és Vinci R.P: *Scripta Mater.* **43**, 1071 (2000)
- Inoue A, Nishiyama N: *MRS Bulletin* **32**, 651 (2007)
- Inoue A, Suryanarayana C, Masumoto T: *J. Mater. Sci.* **16**, 1391 (1981)
- Inoue A, Takeuchi A: *Mater. Trans. JIM* **43**, 1892 (2002)
- Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K: *Acta Mater.* **49**, 2645 (2001)A
- Inoue A, Zhang W, Zhang T, Kurosaka K: *Mater Trans JIM* **42**, 1149 (2001)B
- Inoue A: *Acta Mater.* **48**, 279 (2000)
- Inoue A: *Mater Trans. JIM*, **36**, 866 (1995)
- Inoue A: *Mater. Sci. Eng. A* **226-228**, 357 (1997)
- Jiang J.Z, Kato H, Ohsuna T, Saida J, Inoue A, Saksl K, Franz H, Stahl K: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3299 (2003)
- Jiang W.H, Atzmon M: *Acta Mater.* **51**, 4095 (2003)
- Jiang W.H, Atzmon M: *Scripta Mater.* **54**, 333 (2006)
- Jiang W.H, Pinkerton F.E, Atzmon M: *J. Appl. Phys.* **93**, 9287 (2003)
- Johnson W.L, Samwer K: *Phys Rev Lett* **95**, 195501 (2005)
- Kato H, Inoue A, Chen H.S: *J. Non-Crystal. Solids* **353**, 3764 (2007)
- Kawamura Y, Nakamura T, Inoue A: *Scripta Mater.* **39**, 301 (1998)
- Kim J-J, Choi Y, Suresh S, Argon A.S: *Science* **295**, 654 (2002)
- Koch C.C, Cavin O.B, McKamey C.G, Scarbrough J.O: *Appl. Phys. Lett.* **43**, 1017 (1983)
- Kovács Zs, Révész Á: *Appl. Phys. Lett.* **87**, 251909 (2005)
- Kustanovich T, Alexander S, Olami Z.: *Physica A: Statistical and Theoretical Physics*, **266**,

434 (1999)

Lacks D.J: *Phys Rev Lett* **87**, 225502 (2001)

Landau L.D, Lifsic E.M: Statisztikus fizika I. *Tankönyvkiadó* (1981)

Leamy H.J, Chen H.S, Wang T.T: *Mater Trans JIM* **3**, 699 (1972)

Lee J-C, Park K-W, Kim K-H, Fleury E, Lee B-L, Wakeda M, Shibutani Y: *J. Mater. Res.* **22**, 3087 (2007)

Lee S-W, Lee S-C, Kim Y-C, Fleury E, Lee J-C: *J. Mater. Res.* **22**, 486 (2006)

Lewandowski J.J, Greer A.L: *Nature Mater.* **5**, 15 (2006) **A**

Lewandowski J.J, Shazly M, Nouri A.S: *Scripta Mater.* **54**, 337 (2006) **B**

Li C, Saida J, Kiminami M, Inoue A: *J. Non-Cryst. Solids* **261**, 108 (2000)

Lin X.H, Johnson W.L: *J. Appl. Phys.* **78**, 6514 (1995)

Liu, C.T, Heatherly L, Eaton D.S, Carmichael C.A, Schneibel J.H, Chen C.H, Wright J.L, Yoo M.H, Harton J.A, Inoue A: *Metall. Mater. Trans. A* **29**, 1811 (1998)

Lohwongwatana B, Schroers J, Johnson W.L: *Phys. Rev. Lett.* **96**, 075503 (2006)

Lu J, Ravichandran G, Johnson W.L: *Acta Mater.* **51**, 3429 (2003)

Lund A.C, Schuh C.A: *Acta Mater.* **51**, 5399 (2003)

Lund A.C, Schuh C.A: *J. Appl. Phys.* **95**, 4815 (2004)

Marcus M.A: *Acta Metall.* **27**, 879 (1979)

Mazurin O.V: *J. Non-Cryst Solids* **25**, 129 (1977)

Miracle D.B, Egami T, Flores K.M, Kelton K.F: *MRS Bulletin* **32**, 629 (2007)

Miracle D.B: *Acta Mater.* **54**, 4317 (2006)

Novikov V.N, Sokolov A.P: *Nature*, **431**, 961 (2004)

Park K-W, Jang J-il, Shibutani Y, Lee J-C: *Scripta Mater.* **57**, 805 (2007)

Park K-W, Lee C-M, Wakeda M, Shibutani Y, Falk M.L, Lee J-C: *Acta Mater.* **56**, 5440 (2008)

Pauly S, Gorantla S, Wang G, Kühn U, Eckert J: *Nature Mater.* **9**, 473 (2010)

Pekarskaya E, Kim C.P, Johnson W.L: *J. Mater. Res.* **16**, 2513 (2001)

Peker A, Johnson W.L: *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2342 (1993)

Ponnambalam V, Poon S.J, Shiflet G.J: *J. Mater. Res.* **19**, 1320 (2004)

Qin C.L, Zhang W, Asami K, Kimura H, Wang X.M, Inoue A: *Acta Mater.* **54**, 3713 (2006)

Révész Á, Hóbor S, Lábár J.L, Zhilyaev A.P, Kovács Zs: *J. Appl. Phys.* **100**, 103522 (2006)

Révész Á, Uriarte J. L, Louzguine D, Inoue A, Suriñach S, Baró M. D. és Yavari: A. R, *Mater. Sci.Eng. A*, **375-377**, 381 (2004). **A**

Rottler J, Robbins M.O: *Phys Rev E* **68**, 011507 (2003)

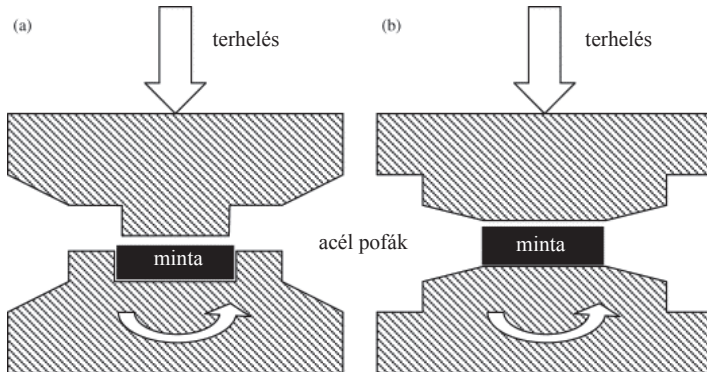
- Schuh C.A, Huffnagel T.C, Ramamurty U: *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007)
- Schwarz R.B, Johnson W.L: *Phys. Rev. Lett.* **51**, 415 (1983)
- Scopigno T, Ruocco G, Sette F, Monaco G: *Science*, **302**, 849 (2003)
- Sergueeva A.V, Song C, Valiev R.Z, Mukherjee A.K: *Mater. Sci. Eng. A* **339**, 159 (2003)
- Shen T.D, Schwarz R.B: *Appl. Phys. Lett.* **75**, 49 (1999)
- Sheng H.W, Luo W.K, Alamgir F.M, Bai J.M, Ma, E: *Nature*, **439**, 419 (2006)
- Sólyom J.: *A modern szilárdtestfizika alapjai I.* Eötvös Kiadó (2002)
- Spaepen F, Turnbull D: *Scripta Metall & Mater.* **25**, 1563 (1991)
- Spaepen F: *Acta Metall.* **25**, 407 (1977)
- Srolovitz D, Maeda K, Vitek V, Egami T: *Philos Mag A* **44**, 847 (1981)
- Stolyarov V.V, Gunderov D.V, Popov A.G, Gaviko V.S, Ermolenko A.S: *J. Alloys Comp.* **281**, 69 (1998)
- Sun Y.F, Nakamura T, Todaka Y, Umemoto M, Tsuji N: *Intermetallics* **17**, 256 (2009)
- Sun Y.F, Todaka Y, Umemoto M, Tsuji N: *J. Mater. Sci.* **43**, 7457 (2008)
- Suryanarayana C: *Progress in Materials Science*, **46**, (2001)
- Taub A.I, Spaepen F: *Acta Metall.* **28**, 1781 (1980)
- Turnbull D, Cohen H: *J. Chem. Phys.* **34**, 120 (1961)
- Turnbull D, Cohen H: *J. Chem. Phys.* **52**, 3038 (1970)
- Van den Beukel A, Sietsma J: *Acta Metall.* **38**, 383 (1990)
- Wang D, Tan H, Li Y: *Acta Mater.* **53**, 2969 (2005)
- Wang Q, Qiang J, Wang Y, Xia J, Dong C: *J. Non.Cryst. Solids* **353**, 3425 (2007)
- Wesseling P, Ko B.C, Vatamanu O.L, Caris J, Lewandowski J.J: *Mater Res Soc Proc.* **754**, CC10 (2003)
- Wright W.J, Schwarz R.B, Nix W.D: *Mater. Sci. Eng. A* **319–321**, 229 (2001).
- Xu D, Lohwongwatana B, Duan G, Johnson W.L, Garland C: *Acta Mater.* **52**, 2621 (2004)
- Yu P, Bai H.Y, Wang W.H: *J. Mater. Res.* **21**, 1674, (2006)
- Zallen R: *The Physics of Amorphous Solids*, John Willy & Sons (1983)
- Zeng Y. Q, Inoue A, Nishiyama N, Chen M.W: *Intermetallics*, **18**, 1790 (2010)
- Zhang Q, Zhang W, Inoue A: *Scripta Mater.* **55**, 711 (2006)
- Zhang Y, Greer A.L: *Appl Phys Lett.* **89**, 071907 (2006) **A**
- Zhang Y, Wang W.H, Greer A.L: *Nature Mater.* **5**, 857 (2006) **B**
- Zink M, Samwer K, Johnson W.L, Mayr S.G: *Phys Rev B* **73**, 172203 (2006)

2. Mintaelőállítás és mérési technikák

2.1. Mintaelőállítás

2.1.1. Nagynyomású csavarás

A nagynyomású csavarás (high pressure torsion - HPT) módszerét deformáció hatására lezajló fázisátalakulások, és a mikroszerkezet finomodásának tanulmányozása céljából Valiev és munkatársai fejlesztették ki az 1980-as évek közepén [Valiev 2000]. A 90 - es évek elején e technikával sikerült mikrokristályos ötvözeteket plasztikusan deformálva homogén nanoszerkezetű mintákat létrehozniuk [Valiev 1993].



2.1. ábra: A nagynyomású csavarás módszerének vázlata, és két megvalósítási típusa, a mintán alkalmazott

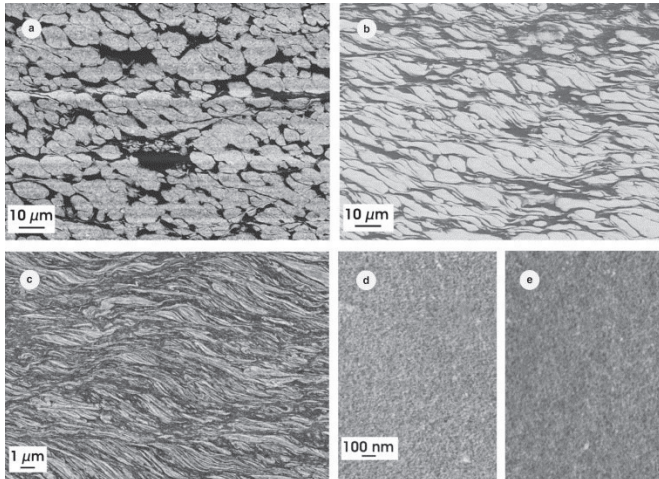
a) kényszerrel és **b)** kényszer nélkül [Zhilyaev 2005].

HPT-módszerrel történő deformáció során a korong alakú mintát a 2.1. ábrán látható módon nagy nyomás (általában 2-8 GPa) alatt két pofa közé szorítják. (Ez lehetséges úgy, hogy a minta egy perselyben helyezkedik el, így palástjára kényszer hat (2.1.a ábra), illetve a palást maradhat szabadon is (2.1.b).) Az előbbit zárt (kényszeres), az utóbbit nyílt (kényszermentes) geometriának nevezzük. Ezt követően az egyik pofa rögzítése mellett a másik pofa körbeforgatásával a fellépő súrlódás miatt a mintában képlékeny nyírás megy végbe [Hafok 2007]. A berendezés geometriája miatt mindkét HPT változat esetén annak csaknem teljes

térfogata kvázihidrosztatikus nyomás alatt deformálódik [Valiev 2000]. Az alkalmazott nagy hidrosztatikus nyomás miatt repedések, mikrorepedések terjedése nem jellemző, így a képlékeny alakváltozás során igen jelentős deformáció, akár $\gamma \sim 10000\%$ is elérhető a minta törése nélkül. Az így előállított korong alakú minták átmérője általában 6-20 mm, míg vastagsága 0,1-1 mm között változik [Valiev 2000].

A kísérleti tapasztalatok azt mutatják, hogy a deformáció hatására már fél fordulat során jelentős változások zajlanak le a mikroszerkezetben, de homogén szerkezet kialakulásához általában több teljes fordulat szükséges [Vorhauer 2004]. Tiszta fémek esetén (pl. alumínium, réz vagy nikkel) a mechanikai tulajdonságok – például a mikrokeménység – mintegy 5 fordulat után válnak az átmérő mentén közel konstanssá [Kawasaki 2011, An 2010, Zhilyaev 2004]. Emellett fontos kiemelni, hogy egy adott minta esetén a mikrokeménység a korong különböző mélységben lévő, egymással párhuzamos vízszintes síkjain azonos [Kawasaki 2011].

A HPT-módszerrel tiszta fémek mellett szilárd oldatok [Straumal 2004] vagy több fázisú anyagok, pl. nanokompozitok [Sabirov 2005] is deformálhatók, és így egy ultrafinom (szub-mikrométeres), homogén mikroszerkezet érhető el. Ez utóbbit szemlélteti a 2.2. ábra.



2.2. ábra: W–25% Cu kompozit mikroszerkezete szobahőmérsékletű, különböző mértékű HPT-deformációt követően – N=: a) 4; b) 16; c) 64; d) 256; e) 512 [Sabirov 2005]

Napjainkban a HPT technikát igen sokrétűen, az eredetitől eltérő változatos célokra is használják [Zhilyaev 2008]: például porok [Sort 2003, Botta 2004] és fém mátrixú kompozitok [Concstell 2006, 2007] kompaktálására, sőt a szemcseméret szélsőséges csökkentésével akár amorfizációra is (lásd 1.5.2. fejezet és 1.29. ábra) [S10, S12, Sun 2009]. Továbbá a kizárólag szalag formában előállítható (pl. Al-alapú) fémüvegeket nagynyomású csavarás segítségével tömbi méretben kompaktálták [Zhou 1997, Vierke 2008, Czeppe 2009, Henits 2011].

2.1.2. Amorf szalag előállítása

Munkám során gyorsshűtéssel előállított, majd nagynyomású csavarással deformált Cu-Zr-Ti mintasorozatokot vizsgáltunk. A gyorsshűtéshez nagy tisztaságú (99,9 %-os) elemi Cu, Zr és Ti-ből különböző összetételű $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{Ti}_x$ ($x=10$ és 20 at.%) öntecseket állítottunk elő az MTA SZFKI-ban. Az öntecsekből gyorsshűtéssel (lásd 1.5.1. fejezet) 3-4 mm széles és 20-40 μm vastag amorf szalagok készültek. A szalagokat egy erre a célra szolgáló attritor (aprító malom) segítségével mintegy 1 mm^2 felületű darabkákra őröltük.

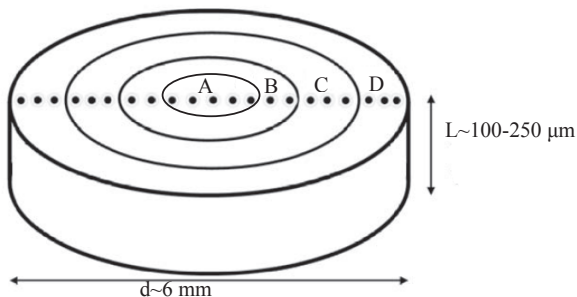
2.1.3. Amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek deformációja nagynyomású csavarással

Az amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{Ti}_x$ szalagból előállított örleményt egy nemzetközi együttműködés keretében (IPAM, Ufa, Oroszország) kompaktáltuk és deformáltuk nagynyomású csavarás módszerével 6 GPa nyomás alatt, $t_{\text{ev}}=60\text{-}180$ s közötti periódusidőkkel és $N=0,5, 5$ és 10 teljes fordulattal. Így 6-8 mm átmérőjű és átlagosan 100-250 μm vastagságú korongsorozatokat kaptunk. Az egyes korongok előállítási paramétereit a 2.1 táblázat tartalmazza.

összetétel	N	t_{rev} [s]	$\sim \gamma_{\text{max}}$	fejezet
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$	5	60	1000	4.1.
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	5	60	1000	4.2.
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	0,5	60	150	4.2.
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	10	60	2000	4.2.
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	5	120	800	4.3.
$\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$	5	180	800	4.3.

2.1. táblázat: A kísérletileg vizsgált nagynyomású csavarással előállított $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{40-x}\text{Ti}_x$ korongok legfontosabb paraméterei

A deformációfüggés vizsgálata és leírása céljából a HPT-korongokat a 2.3. ábrán látható módon több koncentrikus gyűrűre osztottuk, melyekre belülről kifelé haladva A, B, C és D szektorként hivatkozunk.



2.3. ábra: A HPT-korong szektorokra bontását szemléltető vázlat, feltüntetve az amorf korongokra jellemző paramétereket. A pontsor az elvégzett transzmissziós röntgendiffrakciós mérőssorozat pozícióit jelöli.

2.2. Mikroszerkezeti vizsgálatok

2.2.1. Röntgendiffrakció

Kristályos anyagok esetében a kristállyisokra tetszőleges Θ szögben beérkező, azokról visszaverődő sugárzás akkor eredményez konstruktív interferenciát, ha a különböző síkokról azonos helyre visszaverődő hullámok fázisban találkoznak, azaz a fáziskülönbségük 2π egész számú többszöröse lesz. Ezt megfogalmazhatjuk úgy is, hogy az úthossz különbségnek épp a hullámhossz egészszámú többszörösének kell lenni. Ebből pedig, feltéve, hogy a két egymás mögötti szórósík távolsága d , következik a diffrakció Bragg – feltétele:

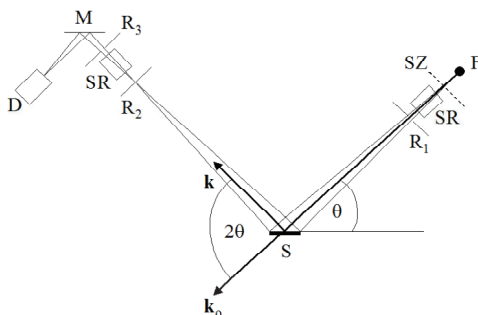
$$2 \cdot d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda, \quad 2.1$$

ahol λ a beeső röntgensugárzás hullámhossza, míg n egy tetszőleges egész szám.

Röntgendiffrakciós méréseink jelentős részét pordiffraktométeren végeztük. Ezt az eszközt általában porok esetén szokták alkalmazni, ahol a szemcsék teljesen véletlen elrendeződése miatt minden rácssík előfordul, mint a minta felületével párhuzamos sík. Ezáltal minden síkról reflektálódik a beeső nyaláb, és kapunk jelet róla a detektorban. Amorf anyagok vizsgálatára is hasonló okokból alkalmas. Ott, ahogy korábban tárgyaltuk nem beszélhetünk hagyományos kristályszerkezetről, illetve rácssíkokról, csak átlagos első- illetve másodsomszéd távolságokról, ezek azonban minden lehetséges irányból megvilágításra kerülnek, így a nekik megfelelő széles csúcsok, (halok) megjelennek a diffraktogramon.

A mérések során használt Philips X'Pert típusú diffraktométer felépítését a 2.3. ábra mutatja. A sugárforrás (F) egy röntgensugárzó. Ebben egy izzó wolfram katódból elektronok lépnek ki, amelyek nagy feszültség hatására a vákuumban felgyorsulnak, és az anódnak ütköznek. Az ütközés hatására egyrészt egy folytonos spektrumú fékezésű sugárzás (fehér sugárzás), másrészt az anód anyagára (jelen esetben Cu) jellemző, vonalszerű karakterisztikus sugárzás keletkezik. A spektrumból a kívánt részt szűrő (SZ) és monokromátor (M) segítségével vágjuk ki. Ez utóbbi a mintán rugalmatlanul szóródó sugárzást is kiszűri, így csökkentve a háttérrel. A mérések során alkalmazott diffraktométert az úgynevezett $\Theta - 2\Theta$ elrendezésben használtuk (lásd 2.4. ábra), melynek lényege, hogy a minta (S) és a detektor (D) azonos tengely körül forog, és amíg a minta Θ szöget tesz meg, addig a detektor 2Θ -t. Így

a szórt sugárzás a detektorban lévő R_2 jelű résre fókuszálódik, mivel a mintában lévő kristallitokról a Bragg-feltétel miatt, azonos szögben verődnek vissza a beeső divergens nyaláb komponensei, s épp az R_2 pontban fognak újra találkozni. Így a mérés során a detektor mindig a 2θ szögben szóródó röntgenfotonokat gyűjti össze. A geometriai elrendezésből következik az is, hogy a mintára eső és az arról visszaverődő sugárnyaláb mintával bezárt szöge végig állandó marad a mérés során. Ezért ennél az elrendezésnél mindig csak a minta felületével közel párhuzamos rácssíkokról látunk a detektorba reflektálódott sugárzást.

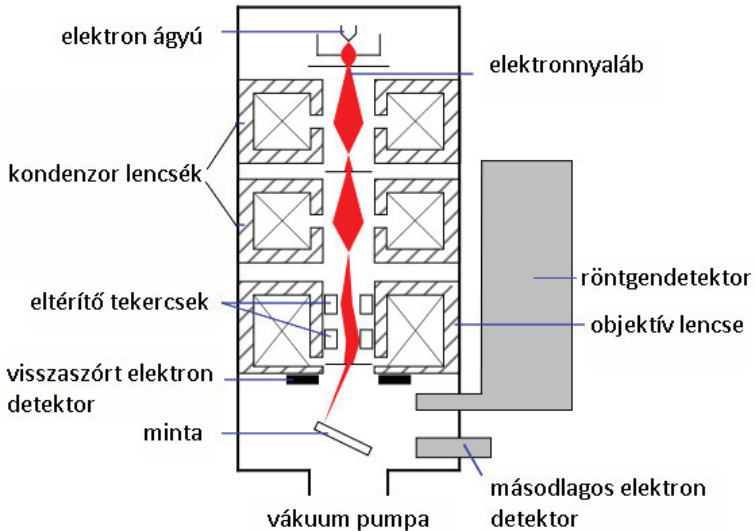


2.4. ábra: A pordiffraktométer felépítése. F - röntgen sugárforrás, SZ- szűrő, S - minta, SR, R_1 , R_2 , R_3 - rések, M - monokromátor, D - detektor

A hagyományos röntgenberendezéseknél nagyobb intenzitás érhető el az úgynevezett forgóanódos berendezésekkel. Ezekben a röntgensó anódját forgatva az elektronok nem mindig ugyanoda csapódnak be, így a fókuszfelület és a hőkapacitás jelentősen nagyobb lesz. Ezzel a röntgennyaláb intenzitása mintegy tízszeresére növelhető. Kiegészítő méréseket végeztünk egy ilyen nagyobb intenzitású, forgóanódos berendezéssel, a diffraktogramot Fuji BAS MS2025 típusú képlemezeken (image plate – IP) detektálva.

2.2.2. Pásztázó elektronmikroszkópia

A pásztázó elektronmikroszkópban (Scanning Electron Microscope – SEM, 2.5. ábra) egy jól fókuszált elektronnyaláb végigpásztázza a vizsgálandó minta felületét. Ennek hatására a felszínközeli rétegekből elektronok (szekunder és visszaszóró), valamint karakterisztikus röntgensugárzás lép ki.



2.5. ábra: Pásztázó elektronmikroszkóp felépítésének vázlata

A képkalkítás történhet a mintából kilépő általában a szekunder (SE), vagy a visszaszóró elektronok (backscattered electron - BSE) számával arányos intenzitással. A visszaszóró elektronok a minta atomjainak Coulomb-terében rugalmasan szóródó pásztázó elektronok, melyek száma függ a minta atomjainak rendszámától: a nagyobb rendszámú atomok nagyobb visszaszórási hányadot eredményeznek. Emiatt a visszaszóró elektronokból előállított képen a magasabb átlagos rendszámú területek világosabbnak látszanak.

Az optikai mikroszkóppal szemben, mellyel maximum 2000-szeres nagyítás és 1-10 μm mélységélesség érhető el, a SEM nagyítása elérheti a 200000-szerest, mélységélessége pedig akár a 3-4 mm-t is, melynek segítségével rendkívül plasztikus, már-már térhatásúnak tűnő képek készíthetők.

A mintára beeső elektronnyaláb hatására keletkező karakterisztikus röntgensugárzást energia szerint felbontva az energiadiszperzív röntgenspektrumhoz jutunk. A minta tetszőleges pontján, az egyes elemek relatív koncentrációját a hozzájuk tartozó görbék alatti területek arányaiból számíthatjuk ki, mintegy 3% relatív pontossággal. (EDX módszer) [Pozsgai].

Morfológia vizsgálataink zömét egy Philips XL 30 típusú pásztázó elektronmikroszkóppal végeztük a Budapesti Műszaki és Gazdaságtudományi Egyetem Anyagtudomány és Technológia Tanszékén, illetve később az ELTE Anyagfizika Tanszékén egy FEI Quanta 3D típusú, nagyfelbontású pásztázó elektronmikroszkóppal, amellyel az elemtérképeket is készítettük.

2.2.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia

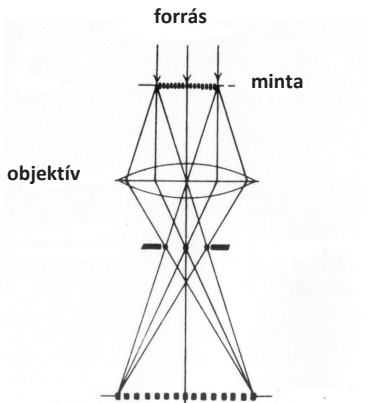
A transzmissziós elektronmikroszkóp (TEM) felépítése a fénymikroszkópéval analóg. A fényforrás egy elektronágyú, ami általában néhány 100 keV gyorsítófeszültségen üzemel. A kilépő elektronok fókuszálása érdekében a katódot egy hozzá képest néhány száz voltnyi negatív feszültségre kapcsolt henger (Wehnelt-henger) veszi körül, ez biztosítja, hogy az elektronnyaláb minél kisebb átmérőjűre fókuszálódjon. A képkalkotást és a megfelelő nagyítást elektromágneses lencserendszer végzi (2.6. ábra).

Az elektronmikroszkópot két eltérő üzemmódban használtuk. Az egyik esetben a tárgy nagyított valós képét, a másik esetben a fókuszsikot (a tárgy Fourier-transzformáltját) képeztük le. Az utóbbit nevezzük diffrakciós üzemmódnak. Az objektív lencse hátsó fókuszsikjában, ahol a diffrakciós kép képződik, található mozgatható blende segítségével kiválasztható, hogy mely elhajlási rend(ek) vegyen(ek) részt a képkalkotásban. Ennek alapján különböztetünk meg hagyományos és fáziskontrasztos leképezéseket, annak függvényében, hogy a fázisinformáció mennyire vesz részt a leképezésben. A képkalkotás jellemezhető aszerint is, hogy a primer nyaláb részt vesz, vagy nem vesz részt a leképezésben. Előbbi esetben világos látóterű (bright field – BF), utóbbi esetben sötét látóterű (dark field – DF) leképezésről beszélünk.

Általában a transzmissziós elektronmikroszkópok nagyítási határai 10^4 -től 10^8 -szoros nagyságrendig terjednek. A TEM segítségével nem csupán a minta morfológiája vizsgálható, hanem az elektrondiffrakciós kép segítségével annak kristályszerkezete is meghatározható.

2. Mintaelőállítás és mérési technikák

Elektronmikroszkópos vizsgálatainkat a KFKI Műszaki Fizikai és Anyagtudományi kutatóintézetében egy Philips CM 20 típusú valamint egy nagyfelbontású JEOL 3010 típusú mikroszkópon végeztük, a felvételeket image plate-en valamint CCD-n rögzítettük.



2.6. ábra: A transzmissziós elektronmikroszkóp képpalkotásának vázlata

Mintaelőállítás a TEM-felvételekhez:

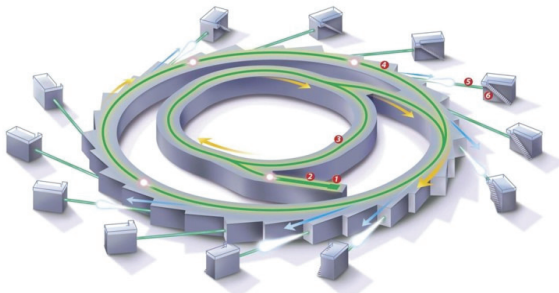
A TEM vizsgálatokhoz a minta kiválasztott darabját szilícium lapok között, mechanikai vékonyítást és polírozást követően, alacsony hőmérsékleten, alacsony energiájú (kezdetben 7 keV-es végül 2 keV-es) argon ionokkal bombázva vékonyítottuk.

2.2.4. Szinkrotron

Szinkrotronsugárzás relativisztikus sebességű könnyű elemi részecskék (elektronok, pozitronok) gyorsulásakor keletkezik, melynek fényessége 10^6 - 10^{12} -szerese a konvencionális röntgensövek által emittált sugárzásnak. Energiatartománya az infravöröstől a kemény röntgensugárzásig terjed, és általában lineárisan polarizált. A szinkrotronoknál keletkező röntgensugárzás számos olyan tulajdonsággal rendelkezik, mely kiemelten hasznossá teszi anyagtudományi vizsgálatokra [Magyar Szinkrotron Bizottság 2010]:

- Nagy fényesség.

- Széles spektrális tartomány folytonos energiaeloszlással, tehát mono-energetikus nyalábok széles energiatartományban állíthatók elő.
- Az impulzusokban érkező sugárzás időbeli felbontású méréseket tesz lehetővé. A röntgensugarak rövid impulzusok formájában emittálódnak, amelyek 1 ns-nál is rövidebbek, és az impulzusok közötti idő 20 ns vagy ennél is több.
- Lehetséges intenzív nyalábokat létrehozni kis divergenciával. A forrásméret kicsiny, így kis területen intenzív nyaláb állítható elő.
- Stabilitás
- Magas polarizációfok az elektronpálya síkjában, amely nagyon fontos a röntgenfluoreszcenciás kísérleteknél.



2.7. ábra: Szinkrotron felépítésének elvi vázlata, a számokkal jelzett egységek a következők: (1) elektronágyú, (2) lineáris gyorsító, (3) gyorsító gyűrű, (4) tároló gyűrű, (5) nyalábvezeték (beamline), (6) mérőállomás. [Warren Centre e-Bulletin 2005]

A szinkrotronokban elektronágyúval előbb egy lineáris gyorsítóba lövik az elektronokat, melyen végigérve egy gyorsító gyűrűbe jutnak, mely a fénysebesség több mint 99,9%-ra gyorsítja fel őket. Ezt a sebességet elérve kerülnek át a tároló gyűrűbe, amelyben már nem gyorsítják, hanem hajlító mágnesekkel körpályán tartják őket és speciális elektromágnes rendszerek – az undulátorok és wigglerok – segítségével az emittált szinkrotronsugárzást elvezetik a mérőállomásokhoz, az energiát pedig elektromágnesek pótolják. Ennek gyakorlati megvalósításának vázát mutatja a 2.7. ábra, ahol a számokkal jelzett egységek a következők: (1) elektronágyú, (2) lineáris gyorsító, (3) gyorsító gyűrű, (4) tároló gyűrű, (5) nyalábvezeték (beamline), (6) mérőállomás.

Munkánk során Grenoble-ban az ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) ID-11 nyalábnál transzmissziós módban, nagy intenzitású, 90 keV-os monokromatizált

röntgennyalábokkal végeztünk diffrakciós méréseket. A $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ keresztmetszetű röntgennyalábbal a HPT-vel előállított korongokról az átmérőjük mentén 0,3 mm-es lépésközzel végigpásztázva (ezt mutatja a fekete pontsor a 2.3. ábrán) készítettünk CCD detektor használatával 2-dimenziós diffrakciós felvételeket. A 2D diffraktogramokat kvantitatív analízis céljából a megfelelő korrekciók elvégzését követően a Fit-2D program [Hammersley 1994] segítségével 2π szerint integrálva egydimenziós diffraktogram sorozatokat kaptunk. Ezek alapján a PDFgetX2 [Qiu 2004] programot felhasználva meghatároztuk a radiális eloszlásfüggvényeket is.

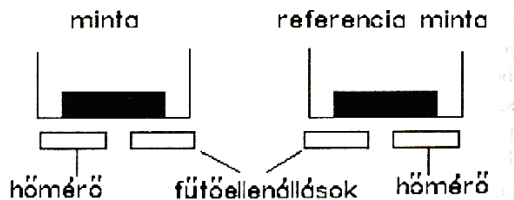
2.3. Termikus vizsgálatok

2.3.1. Dinamikus kalorimetria

A dinamikus kaloriméterek a különböző anyagokban lejátszódó termikus folyamatok vizsgálatára alkalmas eszközök. Egyik alapvető típusuk differenciális pásztázó kalorimetria (Differential Scanning Calorimeter – DSC) amely a mérendő minta és egy referenciaminta lineáris fűtéséhez szükséges teljesítménykülönbséget méri, úgy, hogy a hőmérsékletvezérlő rendszer visszacsatolása közvetlenül a melegítéshez szükséges teljesítménykülönbséggel arányos. A mintában lejátszódó exoterm, illetve endoterm reakciók így egy pozitív, illetve negatív csúcs formájában jelentkeznek, amelyek vizsgálatával számos paraméter, pl. átalakulási hőmérséklet, az ahhoz szükséges hő, vagy az aktiválási energia meghatározható.

2.3.2. A DSC működési elve

A 2.7. ábrán látható a DSC sematikus felépítése. A mérendő- és a referenciaminta egy-egy alulról fűthető platina mintatartóban helyezkedik el, hőmérsékletüket ellenállás-hőmérők mérik, a fűtést szolgáló kályhákat pedig kétkörös visszacsatoló rendszer vezérli.



2.8. ábra: A DSC elvi felépítése

Ez egyrészt a kályhák fűtőteljesítményének átlagát szabályozza úgy, hogy az ellenállás-hőmérők átlaga az előre megadott program szerint változzon. Másrészt figyeli a hőmérők (és így a minták) közti hőmérsékletkülönbséget, és ezzel a különbséggel arányos, szükség szerint pozitív, vagy negatív teljesítménnyel korrigálja a kályhák fűtőteljesítményét.

A DSC kimenetén mérhető jel a hőáram a két minta közt kialakuló hőmérsékletkülönbséggel lesz arányos, a következő egyenlettel írható le:

$$W = (C_m - C_r) \cdot \beta + \frac{dH}{dt} + W_{\text{alap}}(T), \quad 2.2$$

ahol C_m jelöli a minta, míg C_r a referenciaoldal hőkapacitását H az átalakulási entalpiát és β a fűtési sebességet. W_{alap} pedig az ún. alapvonal, amely tartalmazza az egész berendezés tulajdonságait, valamint a minták hőveszteségét. A különböző termikus folyamatok során leadott, illetve felvett entalpiát (ΔH) a következő egyenletből kaphatjuk meg:

$$\Delta H = \frac{1}{\beta} \cdot \int_{T_1}^{T_2} \frac{dH}{dt} dT \quad 2.3$$

A termikus méréseket Perkin Elmer teljesítmény kompenzált DSC-vel, illetve Setaram DTA-val végeztük el. Az előbbi eszköz 350-1000K-es, az utóbbi 450-1700K-es tartományban használható, a fűtési sebesség 0.31-320K/min között változtatható. Méréseink során 40 K/min felfűtési sebességet és Al_2O_3 mintatartót használtunk.

Hivatkozások

- An X.H, Wu S.D, Zhang Z.F, Figueiredo R.B, Gaob N, Langdon T.G: *Scripta Mater* **63**, 560 (2010)
- Balogh L, Gubicza J, Zsoldos L: Egykristály röntgendiffrakció *Egyetemi jegyzet, ELTE*
- Botta W.J, Fogagnolo J.B, Rodrigues C.A.D, Kiminami C.S, Bolfarini C, Yavari A.R: *Mater Sci Eng A* **375-377**, 936 (2004)
- Concustell A, Sort J, Suriñach S, Gebert A, Eckert J, Zhilyaev A.P, Baró M.D: *Intermetallics* **15**, 1038 (2007)
- Concustell A, Sort J, Woodcock T.G, Gimazov A, Suriñach S, Gebert A, Eckert J, Zhilyaev A.P, Baró M.D: *Intermetallics* **14**, 871 (2006)
- Czepe T, Korznikova G, Morgiel J, Korznikov A, Chinh N.Q, Ochind P, Sypien A: *J. Alloys. Comp.* **483**, 74 (2009)
- Hammersley A, Svensson S.O, Thompson A: *Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **346**, 312 (1994)
- Henits P, Révész Á, Varga L.K, Kovács Zs: *Intermetallics* **19**, 267 (2011)
- Kawasaki M, Figueiredo R.B, Langdon T.G: *Acta Mater.* **59**, 308 (2011)
- Kittel C: Bevezetés a szilárdtestfizikába *Műszaki kiadó* (1981)
- Magyar Szinkrotron Bizottság: www.szinkrotron.hu (2010)
- Polakowski N.H, Rippling E. J: Strength and structure of engineering materials, *Prentice-Hall* (1965)
- Pozsgai Imre: A pásztázó elektronmikroszkópia és elektronsugaras mikroanalízis alapjai *Egyetemi jegyzet, ELTE* (1994)
- Qiu X, Thompson J.W, Billinge S.J.L: *J. Appl. Cryst.* **37**, 678 (2004)
- Sabirov I, Pippan R: *Scripta Mater.* **52**, 1293 (2005)
- Sort J, Zhilyaev A.P, Zielinska M, Nogués J, Suriñach S, Thibault J, Baró M.D: *Acta Mater.* **51**, 6385 (2003)
- Straumal B.B, Baretzky B, Mazilkin A.A, Phillipp F, Kogtenkova O.A, Volkov M.N: *Acta Materialia*, **52**, 4469 (2004)
- Valiev R.Z, Islamgaliev R.K, Alexandrov I.V: *Progress in Mater. Sci.* **45**, 103 (2000)
- Valiev R.Z, Korznikov A.V, Mulyukov R.R: *Mater. Sci. Eng A* **168**, 141 (1993)

Valiev R.Z: *Acta Materialia*, **52**, 4469 (2004)

Vorhauer A, Pippin R: *Scripta Mater.* **51**, 921 (2004)

Warren Centre e-Bulletin, 43 (2005)

Zhilyaev A.P, Langdon T.G: *Progress in Mater. Sci.* **53**, 893 (2008)

Zhilyaev A.P, Oh-ishi K, Langdon T.G, McNelley T.R: *Mater. Sci. Eng. A* **410-411**, 277 (2005)

Zhou F, Zhang X.H, Lu K: *J. Mater. Res.* **13**, 784 (1997)

Vierke J: „*Processing and Consolidation of Amorphous and Nanocrystalline Aluminum-Nickel-Lanthanum Alloys*” – PhD dolgozat, TU Berlin (2008)

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje [S3, S4, S5]

Bevezetés

A nagynyomású csavarás (high pressure torsion – HPT) széles körben használt deformációs technika, amely korong alakú minták nagymértékű képlékeny alakítását teszi lehetővé. Általában jelentős hőmérsékletnövekedéssel nem járó, jellegzetesen szobahőmérsékleti deformációs módszernek tekintik. Azonban a HPT során a hőmérsékletviszonyok változását korábban az irodalomban részletesen nem vizsgálták, noha fémüvegek deformációja során az üvegátalakulási hőmérsékleten bekövetkező drasztikus változások miatt a hőmérséklet emelkedésének igen nagy jelentősége lehet.

E deformációs eljárás során használt berendezés kompakt geometriájából adódóan a csavart minta hőmérsékletének közvetlen mérésére igen korlátozottan van csak lehetőség, ezért azt a hővezetési egyenleten alapuló numerikus modell segítségével határozzuk meg. Ebben a fejezetben bemutatunk egy egy-, illetve egy kvázi-háromdimenziós termoplasztikus modellt a fémüvegek képlékeny alakítására, majd részletesen diszkuáljuk a deformációs paraméterek szerepét a kialakuló hőmérsékletviszonyokra.

3.1. Hőmérsékletviszonyok nagynyomású csavarás során

3.1.1. A hővezetési egyenlet

Nagynyomású csavarás (lásd 2.1.1. fejezet) közben a korong alakú mintában a hőmérséklet növekedését a hővé alakuló plasztikus munka okozza. Ennek ismeretében a klasszikus hővezetési egyenletet megoldva meghatározható a fémüveg minta, illetve az azt körülvevő acél üllő (lásd 2.1. ábra) tetszőleges pontjának hőmérséklete a következő összefüggés alapján:

$$c(r) \cdot \rho(r) \cdot \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - \operatorname{div}[k(r) \cdot \operatorname{grad} T(r, t)] = S(r, t), \quad 3.1$$

ahol r -rel jelöltük a csavarási tengelytől mért sugarat, $c(r)$ -rel a fajhőt, $\rho(r)$ -rel a sűrűséget és $k(r)$ -rel a hővezetési együtthatót. Ez utóbbiakat a számításokban anyagfüggő konstansnak tekintjük. Az egyenletben $T(r, t)$ a hőmérséklet, míg $S(r, t)$ a forrástag, mely a mintán kívül

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

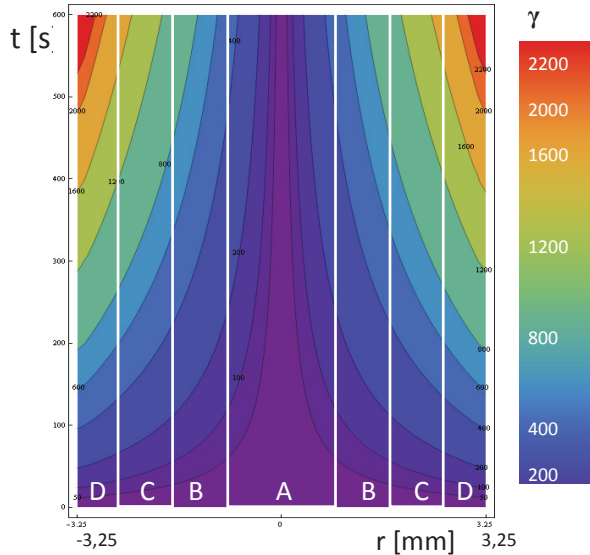
értelmszerűen nulla, míg a mintán belül az 1.3 fejezetben a fémüvegek deformációjáról leírtakat alapul véve a következőképp adhatjuk meg:

$$S(r, t) = \begin{cases} \tau_f \cdot \frac{\partial \gamma(r, t)}{\partial t} & \text{ha } T < T_g \\ \eta(T) \cdot \left(\frac{\partial \gamma(r, t)}{\partial t} \right)^2 & \text{ha } T > T_g, \end{cases} \quad 3.2$$

ahol $\gamma(r, t)$ a nyírási deformáció mértéke, τ_f a folyási feszültség (lásd 1.4.1. fejezet), azaz a deformáció fenntartásához szükséges feszültség, míg η a viszkozitás. A nagynyomású csavarás során a forrástag meghatározásához szükséges átlagos nyírási deformáció jó közelítéssel leírható a következő összefüggések segítségével:

$$\gamma(r, t) = \frac{\varphi \cdot r}{L} = \frac{2\pi \cdot N \cdot r}{L} = \frac{\omega \cdot r}{L} \cdot t = \frac{2\pi \cdot r}{L \cdot t_{\text{rev}}} \cdot t, \quad 3.3$$

ahol φ a rotáció szöge radiánban, N a teljes körbefordítások száma, L a minta vastagsága, ω a csavarás szögsebessége, $t_{\text{rev}} = 2\pi / \omega$ a csavarás periódusideje és t az eltelt idő.



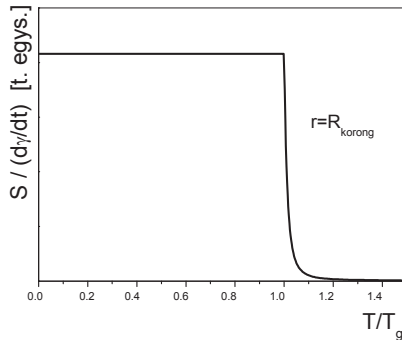
3.1. ábra: Kontúrvonalakkal szemléltetett $\gamma(r, t)$ nyírási deformáció a nagynyomású csavarás folyamán a minta sugara és az eltelt idő függvényében $L=110 \mu\text{m}$, $t_{\text{rev}}=60 \text{ s}$ esetén

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

A 3.1. ábrán kontúrvonalakkal szemléltettük a $\gamma(r, t)$ függvényt egy tipikus csavarás esetén, a következő paraméterekkel: $t_{rev}=60$ s, $L=110$ μ m, $N=10$ valamint a korong sugara $r_{max}=R_{korong}=3,25$ mm. Látható, hogy a minta középső harmadában, az A szektorban bekövetkező deformáció maximális mértéke jelentősen kisebb (mintegy negyede) a minta szélét jellemző legmagasabb értéknek.

A 3.2. egyenlet magas hőmérsékletű ($T>T_g$) tartományához tartozó viszkozitás fémüvegek esetében a Vogel-Fulcher összefüggéssel (lásd 1.12. egyenlet) adható meg. A numerikus számítások során a T_{VF} Vogel-Fulcher hőmérsékletet és az η_0 -t állandónak választottuk. A Q paramétert pedig különböző t_{rev} -ek esetén úgy változtattuk 0,7 és 1,1 között, hogy a τ_f folyásfeszültség folytonosságát (melynek méréseken alapuló meghatározását részletesen a 3.4. fejezetben ismertetjük) a következő határfeltétellel kielégítsük:

$$\eta(T) \cdot \left. \frac{\partial \gamma(r)}{\partial t} \right|_{T=T_g, r=R_{korong}} = \tau_f, \quad 3.4$$



3.2 ábra: A hővezetési egyenlet forrástagjának (S) hőmérsékletfüggése adott t_{rev} esetén. T_g alatti hőmérsékleteken a forrás a folyási feszültséggel (τ_f) arányos, míg T_g fölött a hőmérsékletfüggő viszkozitással ($\eta(T)$) változik.

Ez gyakorlatban azt jelenti, hogy a T_g -nél lévő töréspontban a sugárral arányos forrástagot a maximális sugárnál választjuk folytonosnak (lásd 3.2. ábra), míg $r < R_{korong}$ esetén szakadást kapunk, amely fizikailag ugyan nem értelmezhető, azonban a számításokat a 3.2 egyenlet egyszerű formája megkönnyíti és a végeredmény tekintetében ennek gyakorlati jelentősége nincsen. A Q paraméter ily módon fizikai tartalommal nem rendelkezik ugyan,

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

azonban az önkényesnek tűnő választás a numerikus számítások eredményeire igen csekély hatással bír. A minta egyazon pontjának végső hőmérsékletére kevesebb, mint két fok különbség adódik, ha a Q két szélső értékét (0,7 és 1,1) alkalmazzuk ugyanazon deformáció esetén. Mindez tehát a végkövetkeztetések szempontjából nem jár releváns következményekkel. Másrészt megjegyezzük, hogy a Q különböző értékeiből meghatározott m törékenységi paraméterek (lásd 1.6 egyenlet) átlaga 43, ami jó egyezésben van a tipikus tömbi fémüvegeket (pl. Zr-(Cu)-Al-alapú) jellemző 40-50 közötti irodalmi értékekkel [Jiang Q.K. 2008].

3.1.2. A számítások során használt anyagi paraméterek

A továbbiakban (a 3. fejezetben) szereplő általános számítások során a legtöbbet kutatott fémüveget, a Vitreloyt választottuk modellanyagként. A jellemző termikus és mechanikai paramétereit a 3.1. táblázatban foglaltunk össze [Lewandowski 2006 A], továbbá itt tüntetjük fel a HPT-berendezés üllőinek (acél) és környezetének (levegő) anyagi paramétereit is. Itt említjük meg, hogy bizonyos szimulációk esetében az általunk kísérletileg is vizsgált Cu-Zr-Ti fémüvegre jellemző $T_g = 710$ K-t használtuk. A 3.3.2. fejezetben bemutatjuk, hogy ennek a választásnak az általános következtetésekre gyakorolt hatása elhanyagolható.

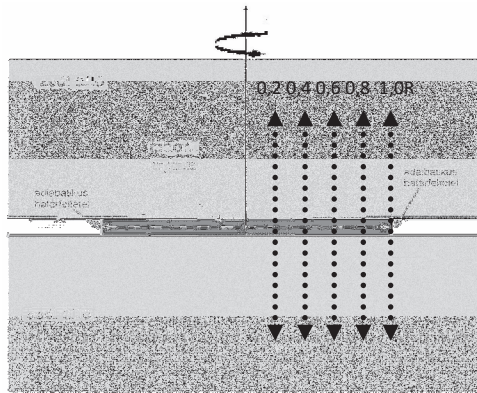
	k [$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$]	c [$\text{Jkg}^{-1}\text{K}^{-1}$]	ρ [kgm^{-3}]	T_g [K]	τ_f [GPa]
fémüveg	7.7	420	6125	645	0,9
acél	18	460	7800	-	-
levegő	0.024	1000	1.2	-	-

3.1. táblázat: A numerikus számítások során használt anyagi paraméterek, hővezetési együttható (k), fajhő (c), sűrűség (ρ) üvegátalakulási hőmérséklet (T_g) és folyási feszültség (τ_f)

A fémüvegek viszkozitását jellemző Vogel-Fulcher állandókat (lásd 1.11 egyenlet) az alábbiak szerint választottuk: $\eta_0 = 591$ Pas, $Q = 0,7 \cdot 1,1$, míg $T_{VF} = 610$ K. A nagynyomású csavarás periódusideje általában $t_{rev} = 60$ s míg a kezdeti hőmérséklet minden esetben 300 K volt. Az egyenleteket a Mathematica programcsomag használatával oldottuk meg.

3.2. A hővezetési egyenlet numerikus megoldása egydimenziós modellben

Első közelítésben tekintjük a 3.1 háromdimenziós hővezetési egyenletet két egymástól független egydimenziós egyszerűsítését. A HPT-berendezés sematikus rajza (3.3. ábra) szemlélteti ezt a két irányt. Az első r-irány a minta átmérőjével párhuzamos, szaggatott nyíl mutatja, míg a másik a minta lapjára merőleges, a csavarási z-tengellyel párhuzamos irányt jelölik a pontozott nyilak.



3.3. ábra: A HPT-berendezés sematikus rajza. Szaggatott nyíl jelöli a minta átmérője mentén végzett adiabaticus, míg pontozott nyilak a csavarási tengellyel párhuzamos egydimenziós numerikus számítások irányait.

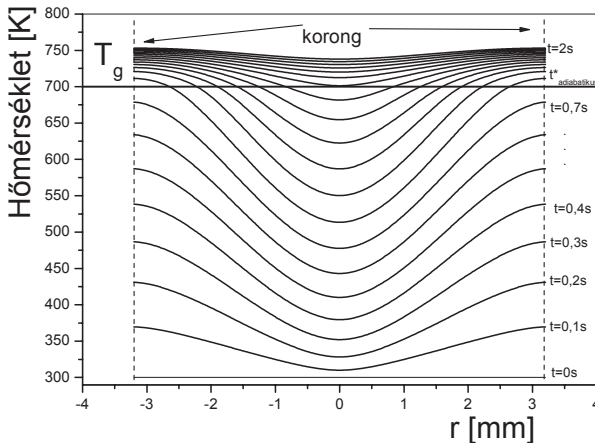
3.2.1. A sugárfüggés vizsgálata adiabaticus esetben

Először számításokat csak r-irányba a korong átmérője mentén végzünk. Tekintsük a mintát egy idealizált, $-R_{\text{korong}}$ -tól $+R_{\text{korong}}$ -ig tartó szakasznak úgy, hogy a két végén adiabaticus határfeltételt alkalmazunk, azaz a hőkiáramlást nem engedjük meg. (lásd 3.3 ábra, szaggatott nyíl). Ekkor a 3.1 egyenlet a következőképp írható:

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T(r, t)}{\partial t} - k \cdot \left(\frac{\partial^2 T(r, t)}{\partial r^2} \right) = S(r, t). \quad 3.5$$

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

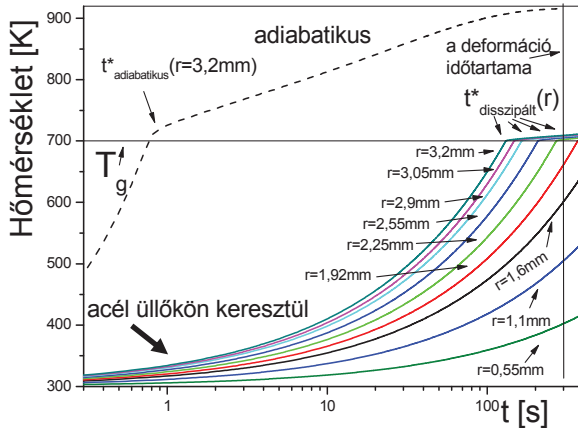
A 3.5 egyenlet megoldásaként az amorf korong átmérője mentén különböző időpillanatokban kapott hőmérsékletprofilokat a 3.4 ábrán tüntettük fel ($t_{rev}=60$ s.). Látható, hogy minden t időpontban a hőmérséklet a minta közepén a legalacsonyabb és a növekvő deformációval nő. Egy adott idő után ($t^*_{adiabatikus}$ kritikus deformációs idő) a minta szélének hőmérséklete eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet, és ekkor abban a tartományban a deformációs mód megváltozik, a fémüveg homogén, viszkózus folyadékként kezd viselkedni (lásd 1.3.3. fejezet). A további ($t > t^*_{adiabatikus}$) deformáció során a hőmérséklet a minta egyre nagyobb és nagyobb térfogatában éri el a T_g -t, míg az átalakulás az egész mintában be nem következik.



3.4. ábra: Az amorf korong átmérője mentén a 3.5 egyenletből adiabatikus határfeltételekkel, különböző időpillanatokban meghatározott hőmérsékletprofilok, $t_{rev}=60$ s.

Adiabatikus határfeltételek mellett a minta peremén ($r=R_{korong}$) a hőmérséklet időfejlődése a 3.5 ábrán látható, szaggatott vonal jelöli. Szembeötlő, hogy amint a hőmérséklet eléri T_g -t, a mereedség azonnal lecsökken, összhangban a deformációs mód megváltozásával, mivel a rendszert fűtő mechanikai energia teljesítménye drasztikusan kisebb lesz (lásd 3.2. egyenlet, illetve 3.2. ábra).

3. Fémüvegek nagyvnomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje



3.5 ábra: A hőmérséklet időfejlődése adiabatikus határfeltételek mellett a HPT-mintában $r = 3,2$ mm-nél, illetve az acél üllökön keresztüli hődisszipációt figyelembe véve a csavarási tengelytől különböző távolságokra. $t^*_{\text{adiabatikus}}$ és $t^*_{\text{disszipált}}$ jelöli az üvegátalakulási hőmérséklet eléréséhez szükséges karakterisztikus időt a két esetben.

3.2.2. A z-iránytól való függés vizsgálat

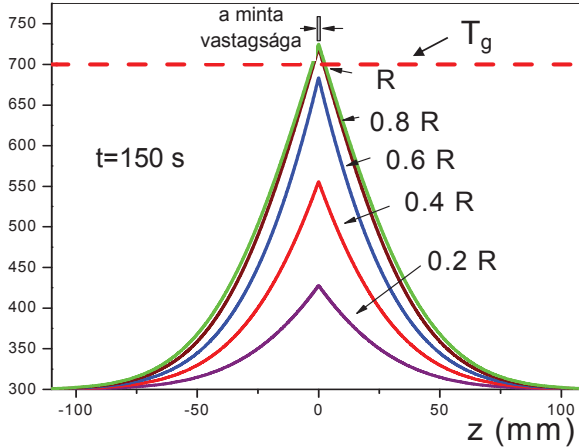
Mivel a fenti számításban nem szerepel az acél üllökön keresztül történő hődisszipáció, ezért realisabb közelítést kaphatunk, ha a hővezetési egyenletben a mintán belüli hővezetést elhanyagolva most az előző irányra merőleges hőtranszferet vesszük figyelembe. Ekkor a hővezetési egyenletet a következő alakban írhatjuk:

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T(z, t)}{\partial t} - k \cdot \frac{\partial^2 T(z, t)}{\partial z^2} = S(z, t). \quad 3.6$$

A hőmérséklet időfejlődése az adiabatikus esethez hasonló karakterisztikát mutat, azonban a T_g eléréséhez szükséges idő, ($t^*_{\text{disszipált}}(r)$) jelentősen megnő (3.5. ábra). Miután a hőmérséklet elérte az üvegátalakulást, a deformációs folyamat végéig már csak igen keveset (~ 10 K) növekszik. Ebben a számítási elrendezésben a sugár irányú hővezetés hiánya miatt a belső tartományokban, ahol jóval kisebb a deformáció mértéke (lásd 3.1 ábra) a hőmérséklet egyáltalán nem éri el a T_g -t az alkalmazott csavarási idő során. A csavarási tengelytől

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

különböző r_i távolságra felvett, z -irányú, $t = 150$ s időponthoz tartozó hőmérsékletprofilokon jól látható, hogy a 3.5 ábrával összhangban a mintában megnő a hőmérséklet, de a deformáció során keletkező hőmennyiség jelentős részét az acél üllök vezetik el (3.6. ábra).



3.6. ábra: A 3.6 hővezetési egyenlet megoldásaként kapott, különböző r értékekhez tartozó, a korong lapjára merőleges hőmérsékletprofilok

A numerikus számítással különböző t időpillanatokban és különböző r sugaraknál meghatározott hőmérsékletprofilokra ($z=0$ -tól $z=z_{\max}$ -ig) jó közelítéssel egy exponenciálisan lecsengő függvényt illeszthető:

$$T(z) = T_0 + A \cdot \exp(-z/\lambda). \quad 3.7$$

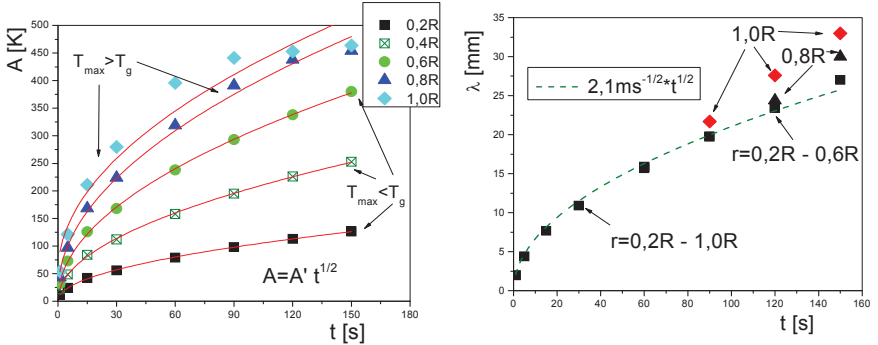
Itt a kiinduló hőmérséklet (T_0) a számítások kezdőfeltétele miatt minden esetben 300 K, az A paraméter a forrás erősségével arányos, míg λ a hőterjedést jellemző karakterisztikus távolság.

Az idő függvényében mindkét paraméter (A és λ) az elvártan megfelelően gyökösen változik (3.7 ábra) a $T_{\max} = T_g$ feltétel teljesüléséig. A 3.6. ábrával összhangban látható, hogy a 3.7.a ábrán a gyökös illesztés nagy, $0,8 R$ és $1,0 R$ sugár esetén nem lesz megfelelő, mivel ott már $T > T_g$, így a deformáció módjának fizikai megváltozása miatt a forrástag értéke drasztikusan lecsökken (lásd 3.2 ábra).

Mivel az A forráserősség a csavarás geometriája miatt arányos a sugárral így egy r -től függő görbesereg illeszthető a pontokra, míg a λ paraméter (lásd 3.7.b ábra) csak a hővezetést

3. Fémüvegek nagyvnomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

jellemző fizikai állandóktól függ, ezért egyetlen görbére illeszkednek a pontok (a $T < T_g$ feltétel fennállásáig). A számítások eredményeit meghatározó paraméterek változása tehát konzisztens azok fizikai tartalmával, amely megerősíti numerikus számítások helyességét.



3.7 ábra: Az egydimenziós hővezetési egyenlet numerikus megoldásaira illesztett exponenciálisan lecsengő függvény $[T(z)=T_0+A \cdot \exp(-z/\lambda)]$ paramétereinek időfüggése. **a)** az A paraméter időfejlődése a minta sugarának különböző pontjaiban. **b)** a sugártól nem függő λ viselkedése.

Az így meghatározott λ illesztési paraméter értékének ($\lambda=2,1 \text{ ms}^{-1/2} \cdot t^{1/2}$) felhasználásával egy analitikus számításokon alapuló általános közelítő eredmény is adható a t^* -ra. A deformáció során a minta egy r sugarú, dr széles L vastagságú gyűrűjében keletkező hő hatására $T(z)$ hőmérséklet eloszlás alakul ki, és érvényes a következő egyenlőség:

$$S(z, t) \cdot t \cdot 2\pi \cdot dr \cdot L = c(z) \cdot \rho(z) \cdot 2\pi \cdot dr \cdot \int (T(z) - T_0) dz. \quad 3.8$$

$T(z)$ -be a 3.7 kifejezést behelyettesítve, kizárólag az acél üllők termikus paramétereit használva (mivel annak térfogata több százszorosa a mintáénak) kapjuk, hogy:

$$\frac{S(z) \cdot t \cdot L}{c_{acél} \cdot \rho_{acél}} = \int_{+\infty}^0 A \exp(-z/\lambda) dz. \quad 3.9$$

Az integrálást elvégezve, $S(z)$ helyére a 3.2 összefüggés a $t < t^*$ időpontig érvényes tagját beírva:

$$\frac{2\pi \cdot r \cdot \tau_f \cdot t}{t_{rev} \cdot c_{acél} \cdot \rho_{acél}} = \lambda \cdot A. \quad 3.10$$

3. Fémüvegek nagyvnomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

Mivel a fentiekben láttuk, hogy $\lambda = \lambda' \cdot t^{1/2}$ és $A = A' \cdot t^{1/2}$, ahol λ' és A' már nem tartalmaz T -függést, ezért:

$$\frac{2\pi \cdot r \cdot \tau_f}{\lambda' t_{rev} \cdot c_{acél} \cdot \rho_{acél}} \cdot t^{1/2} = A' t^{1/2}. \quad 3.11$$

A 3.7 egyenletbe A helyére behelyettesítve $z=0$, $T=T_g$ esetén:

$$T_g - T_0 = A' t^{1/2} = \frac{2\pi \cdot r \cdot \tau_f}{\lambda' t_{rev} \cdot c_{acél} \cdot \rho_{acél}} \cdot t^{1/2}. \quad 3.12$$

t^* -ot kifejezve:

$$t^*(r) = \frac{(T_g - T_0)^2 \cdot c_{acél}^2 \cdot \rho_{acél}^2 \cdot \lambda'^2 \cdot t_{rev}^2}{4\pi^2 \cdot r^2 \cdot \tau_f^2}. \quad 3.13$$

Ismert, hogy λ' általában következőképpen függ a hővezetési állandóktól [Martinez, 1992]:

$$\lambda' = \chi \cdot \sqrt{\frac{k}{c_{acél} \cdot \rho_{acél}}}, \quad 3.14$$

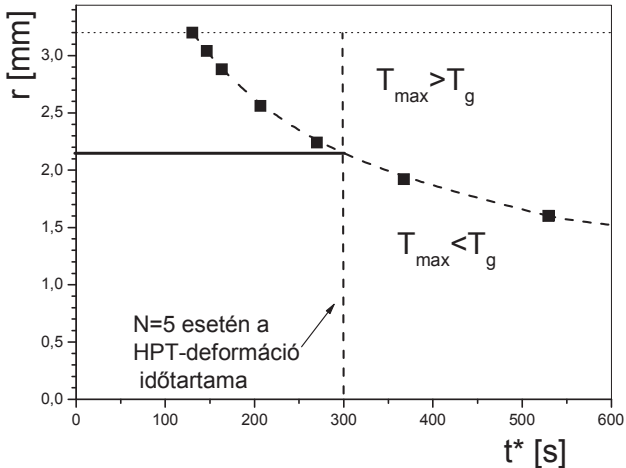
ahol χ a HPT-geometriát jellemző arányossági tényező, mely így 0,94-nek adódik. Ezzel végeredménynek egy olyan szemi-analitikus kifejezés adódik az üvegátalakulási hőmérséklet eléréséhez szükséges t^* időtartamra, amely csak a deformációs és termikus paramétereket tartalmazza:

$$t^*(r) = \frac{0,94^2 \cdot (T_g - T_0)^2 \cdot k_{acél} \cdot c_{acél} \cdot \rho_{acél} \cdot t_{rev}^2}{4\pi^2 \cdot r^2 \cdot \tau_f^2}. \quad 3.15$$

Fontos kiemelni, hogy a kifejezés alapján t^* négyzetesen függ a csavarás periódusidejétől, így ez egy olyan, könnyen változtatható paraméter, amely domináns módon határozza meg, hogy a deformáció során a minta hőmérséklete eléri-e az üvegátalakulást.

Az egydimenziós modellből egy adott sugárhoz tartozó numerikusan meghatározott hőmérséklet-profilok alapján (3.6. ábra) az amorf korong két eltérően módon deformálódó tartományra osztható (lásd 3.8. ábra). Az a terület, amelynek hőmérséklete átlépi az üvegátalakulási hőmérsékletet homogén viszkózus módon nyíródik, míg az alacsonyabb hőmérsékleten megrekedőt a deformáció lokalizációja jellemzi [Schuh, 2007]..

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

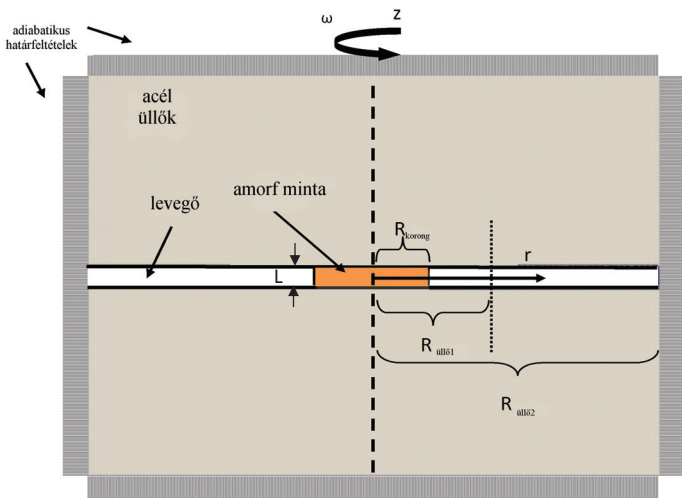


3.8 ábra: A csavarási tengellyel párhuzamosan meghatározott hőmérsékletprofilok alapján az amorf korong két eltérően deformálódó tartományra bontható.

Ez a következtetés azonban nem konzisztens az átmérő mentén kizárólag r -irányba meghatározott, 3.4. ábrán feltüntetett profilokkal, melyek azt mutatják, hogy rövid idő alatt az egész minta hőmérséklete meghaladja a T_g -t. Mivel az első esetben az acél üllőkön keresztül történő hődisszipációt, a második esetben pedig a mintán és az üllőkön belüli, az átmérő mentén történő hővezetést hagyjuk figyelmen kívül ezért ezek alapján nem jelenthető ki egyértelműen, hogy melyik eredmény ad jobb közelítést a valóságban kialakuló hőmérsékletviszonyokra. Ezért célszerű a két független irányba vett számítások helyett a problémát egyszerre legalább két dimenzióban megoldani.

3.3. A hővezetési egyenlet kvázi-háromdimenziós megoldása

Az előző alfejezetben bemutatottnál pontosabb képet kaphatunk a HPT-deformáció során jellemző hőmérsékletviszonyokról, ha a 3.1 hővezetési egyenletet nem két független irány mentén oldjuk meg, hanem egyszerre a két dimenzióban.



3.9. ábra: A HPT-berendezés és a minta sematikus rajza: a hővezetési egyenlet kvázi-háromdimenziós megoldása során használt számítási elrendezés.

A 3.9. ábrán a számítási elrendezés, a határfeltételek valamint a mintát és a HPT-berendezést jellemző paraméterek láthatók. Mivel a csavarás geometriája tengelyszimmetrikus, ezért a hővezetési egyenletet hengerkoordinátákba átírva, a szögfüggő tagokat elhagyva a teljes háromdimenziós egyenlet megoldásával ekvivalens megoldásra jutunk.

A következőkben először a 3.1. fejezetben az egydimenziós modell segítségével már leírt mintával azonos paraméterek mellett határozzuk meg a hőmérsékletviszonyokat. Ezt követően megvizsgáljuk a deformációs paraméterek (mint a csavarás periódusideje (t_{rev}),

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

illetve a mintavastagság (L)) általános szerepét a mintában kialakuló maximális hőmérsékletre.

A (z, r) hengerkoordinátákra átírt szögfüggő tagok nélküli hővezetési egyenlet a következő:

$$\begin{aligned} c(z,r) \cdot \rho(z,r) \cdot \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial t} - k(z,r) \cdot \left(\frac{\partial^2 T(z,r,t)}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 T(z,r,t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial T(z,r,t)}{\partial r} \right) - \\ - T(z,r,t) \cdot \left(\frac{\partial^2 k(z,r)}{\partial z^2} + \frac{\partial^2 k(z,r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial k(z,r)}{\partial r} \right) = S(z,r,t) \end{aligned} \quad 3.8$$

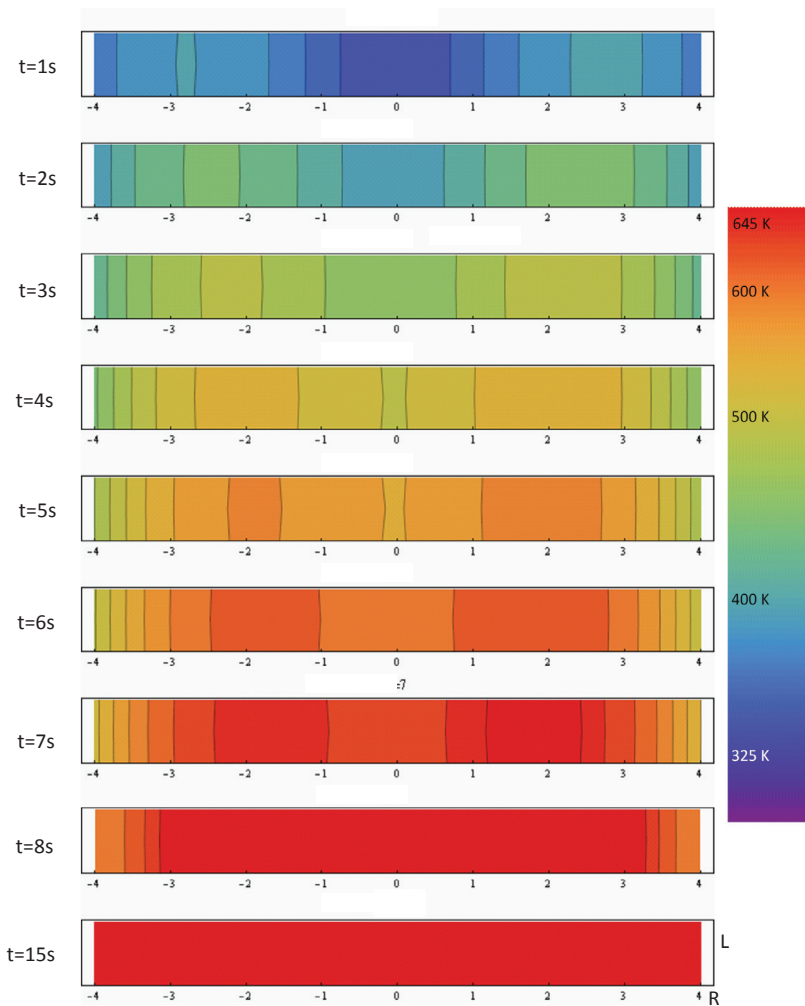
Látható, hogy a mintában és az acél üllőkben folytonosan változó hőmérséklet mellett a termikus paraméterek deriváltjai egy nem-nulla járulékot adnak a minta-üllő és a mintalevegő határokon. Az $S(z, r, t)$ forrástag a mintában megegyezik az előző részben ismertetettel, z függése a mintán belül nincsen (3.2 egyenlet) a mintán kívül pedig értelemszerűen zérus.

Mivel az acél hővezetési állandója mintegy 1000-szerese a levegőének (lásd 3.1.2 fejezet 3.1 táblázat), ezért a következőkben az üllőkön kívül mind r mind z irányba adiabatikus határfeltételeket választottunk. Az e fejezetben ismertetett számítások során az üllők sugara $R_{\text{üllő}}=12$ mm, magasságuk $H=200$ mm volt.

3.3.1. Hőmérsékletviszonyok egy tipikus HPT-deformáció során

A nagynyomású csavarás során létrejövő plasztikus deformáció okozta hőmérsékletnövekedésről jó áttekintő képet adnak a 3.8 egyenlet $L=0,1$ mm, $t_{\text{rev}}=60$ s deformációs paraméterek mellett kapott numerikus megoldása alapján a minta keresztmetszetén felvett hőmérséklettérképek (3.10. ábra). Már az első feltüntetett időpillanatban ($t=1$ s) jelentős kb. 50 K-es hőmérsékletnövekedést tapasztalunk a teljes sugár 3/4-énél ($r \approx 0,75 R_{\text{korong}}$), és a hőmérséklet a minta ezen tartományában már 7 másodperc után eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet (645 K). Az utolsó ábrázolt időpillanatban, csupán 15 másodperc után a hőmérséklet már a teljes mintában meghaladja a T_g -t. Itt érdemes megjegyezni, hogy ez az eredmény több szempontból is eltér a 3.2.2. fejezetben bemutatott egydimenziós számításokból kapottól. Egyrészt az üvegátalakulási hőmérsékletet a minta teljes térfogatában eléri, másrészt jelentősen gyorsabban, mint ahogy azt korábban meghatároztuk.

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

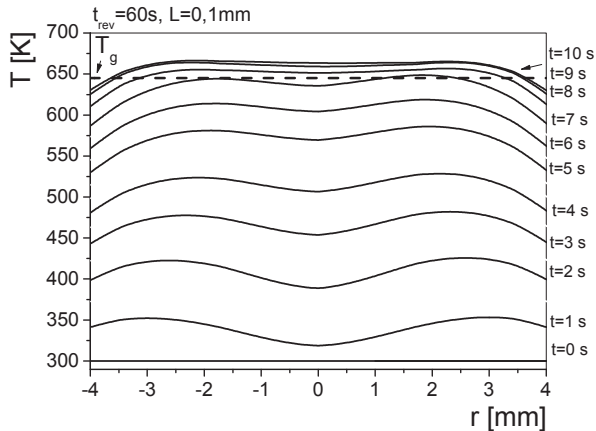


3.10. ábra: A deformált ($L=0,1$ mm, $R=4$ mm, $t_{rev}=60$ s) korong keresztmetszetén különböző időpillanatokban felvett hőmérsékletképek

A minta középvonala ($z=0$) mentén felvett különböző időpillanatokhoz tartozó kvantitatív elemzést lehetővé tevő hőmérsékletprofilok (3.11. ábra) alapján látható, hogy a hőmérséklet a minta közepén ($r=0$) a legalacsonyabb, és folyamatosan növekszik (a sugár

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

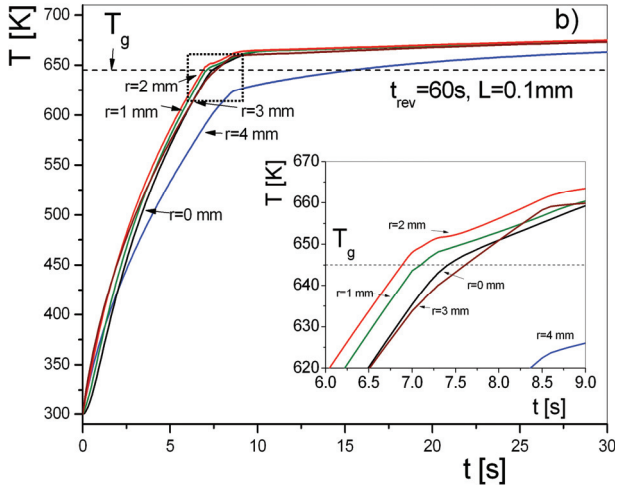
mentén a növekvő deformációval) mintegy $r \approx 0,75R_{\text{korong}}$ -ig. Tovább távolodva azonban az $r=0$ csavarási tengelytől, a minta szélén egy enyhe csökkenés figyelhető meg a sugárirányú hődisszipáció erősödő szerepe miatt. A HPT-deformáció előrehaladtával a hőmérséklet folyamatosan növekszik az egész mintában, viszont a mintán belüli különbségek csökkennek, a profil ellaposodik. Miután a hőmérséklet elérte T_g -t gyakorlatilag az egész mintában konstans értéket vesz fel, amely a csavarás előrehaladtával csak nagyon lassan növekszik.



3.11. ábra: A HPT-korong ($L=0,1$ mm , $t_{\text{rev}}=60$ s) átmérője mentén $z=0$ -ban különböző időpillanatokban meghatározott hőmérsékletprofilok

Mindez még jobban megfigyelhető, ha a minta csavarási tengelytől különböző r távolságban lévő pontjaihoz tartozó hőmérsékletfejlődést ábrázoljuk (3.12. ábra). Látható, hogy igen rövid időintervallumban (a deformáció kezdetétől vett 7-től 15 másodpercig) éri el a hőmérséklet az egész mintában az üvegátalakulási hőmérsékletet. Ezt követően a hőmérséklet-emelkedés üteme drasztikusan lecsökken, a fémüveg viszkozitásának értékében bekövetkező több nagyságrendnyi leesés (lásd 3.2. ábra) miatt, majd mintegy 680 K-en egy közel-egyensúlyi hőmérséklet alakul ki. Szembeötlő azonban, hogy a perem ($r=4$ mm) hőmérséklete mindkét szakaszban jelentősen elmarad a minta többi részének hőmérsékletétől. Míg a belső 3 mm széles tartomány pontjaihoz tartozó felfutás görbék gyakorlatilag egybeesnek, addig az ehhez tartozó jelentősen elválnak tőlük. Ennek oka nyilvánvalóan a minta peremén a kiterjedt üllők felé történő megnövekvő hőleadás.

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje



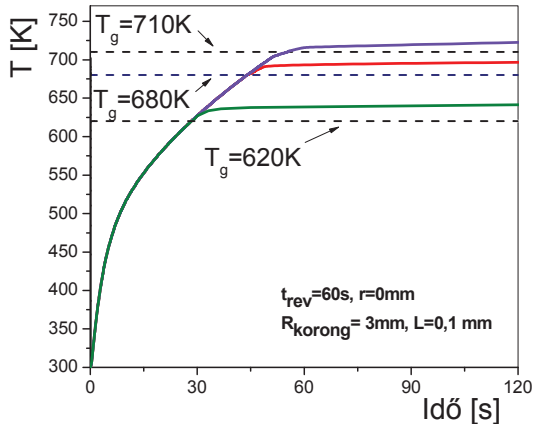
3.12 ábra: A hőmérséklet változása a deformáció idejének függvényében a csavarási tengelytől mért különböző távolságoknál

3.3.2. A HPT-deformáció paramétereinek általános szerepe a minta hőmérséklet-viszonyaira

A rendelkezésre álló kvázi-háromdimenziós modell ismeretében érdemes megvizsgálni, hogy melyek azok a paraméterek, amelyek a mintában a deformáció során kialakuló hőmérsékletviszonyokra döntő hatással bírnak. Először a jellemző anyagi tulajdonságok, majd a geometriai, előállítási paraméterek szerepét elemezzük.

Az üvegátalakulási hőmérséklet a fémüvegek túlnyomó többsége esetén a 450-750 K közötti intervallumban fordul elő [Wang 2004]. A 3.13. ábra azt szemlélteti, hogy azonos forrástag ($S(z, r, t)$) mellett T_g nagysága két paraméter értékét határozza meg. Ezek a t^* , azaz az üvegátalakulás eléréséhez szükséges idő, valamint a T_g fölött kialakuló közel-egyensúlyi hőmérséklet. Mint látható, az üvegátalakulási hőmérsékletnek kvalitatív, a deformációs módok változását meghatározó szerepe nincs, csupán bizonyos paraméterek kvantitatív értékeire van befolyása.

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje



3.13. ábra: A hőmérséklet a deformációs idő függvényében különböző üvegátalakulási hőmérséklettel (T_g) rendelkező fémüvegek esetén

Hasonló megfontolások alapján a fémüvegek családján belül relatíve kis skálán változó fajhő, sűrűség és hővezetési állandó a hővezetési egyenlet korábbiakkal azonos forrása esetén szintén igen csekély befolyással bír, csupán a t^* értékét változtathatja egy szűk tartományban, a folyamat jellegét nem. Elmondható, hogy az anyagi paraméterek döntően nem befolyásolják a mintában lezajló hőmérsékletváltozásokat. A korábban vizsgált forrástág esetén relatív rövid ($<t_{rev}$) idő alatt éri el a hőmérséklet az üvegátalakulási hőmérsékletet, majd a fölött egy mintegy 25 K széles sávban egyensúly alakul ki számos t_{rev} periódusidőnyi időtartamra.

Vizsgáljuk meg most, hogy mi történik ha a forrást, azaz a deformációs paramétereket változtatjuk meg! A 3.2 és 3.3 összefüggések alapján látható, hogy a hővezetési egyenlet $S(z, r, t)$ forrástágjában, a $\dot{\gamma}$ deformációs sebesség, illetve az abban foglalt periódusidő (t_{rev}), mintavastagság (L) és a minta sugara (r illetve annak maximális értéke: R_{korong}) a meghatározó paraméterek. Ezek a deformációs paraméterek a gyakorlati megvalósítás során széles tartományban változhatnak, néhány világszerte használt HPT-berendezést jellemző adatot a 3.2. táblázatban foglaltunk össze. Célszerű tehát a szimulációkban a felhasználás során jellemző paramétertartományt vizsgálni, így az $R_{korong} = 4 mm$ fixen tartása mellett a következő intervallumokon belül változtattuk a numerikus számítások során a deformációs paramétereket: $t_{rev} = 60-300 s$ és $L = 0,1-1 mm$.

3. Fémüvegek nagynvomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

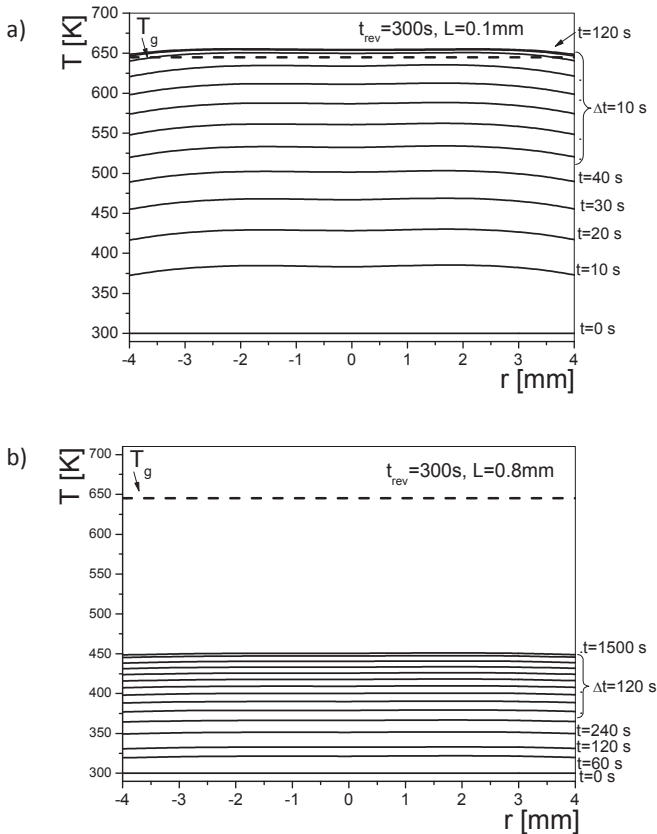
	t_{rev} [s]	L [mm]	R_{korong} [mm]
I. Leoben	150-300	0,6-1	3-4
II. Ufa	60-180	0,1-0,3	3-6
III. Osaka	300	0,5	5

3.2. táblázat: Deformációs paraméterek, mint a csavarás periódusideje (t_{rev}), a minta vastagsága (L) és a minta sugara (R_{korong}) a következő intézetekben található HPT-berendezések esetén: I. Eric Schmid Institute of Material Science, Leoben, Ausztria [Yang 2008, Révész 2008]; II. Institute of Physics of Advanced Materials, Ufa State Aviation Technical University, Oroszország [S4, Huang 2004]; és III. Department of Adaptive Machine Systems, Osaka University, Japán [Sun 2009]

Ha összehasonlítjuk az eltérő t_{rev} periódusidővel deformált, de azonos vastagságú korongok átmérő mentén meghatározott hőmérsékletprofiljait (lásd 3.11. és 3.14.a ábra), jelentős eltéréseket találunk. A lassú deformáció, azaz hosszabb periódusidő ($t_{rev}=300$ s) esetén a korábbi számítás eredményével szemben, az egyes időpillanatokban a hőmérséklet csaknem konstans az egész átmérő mentén. Ezen túlmenően a hőmérsékletnövekedés üteme számottevően kisebb a lassabb csavarás esetén, melyből következően az üvegátalakulási hőmérséklet eléréséhez szükséges karakterisztikus idő egy nagyságrenddel hosszabb lesz (~100 s).

Minőségében eltérő viselkedést tapasztalunk vastagabb minták az előzővel megegyező periódusidejű deformálása esetén ($t=300$ s és $L=0,8$ mm, lásd 3.14.b ábra). A hőmérsékletnövekedés üteme ekkor drasztikusan kisebb, számottevően hosszú (1500 s) deformáció alatt is mindössze, 150 K emelkedés következik be.

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

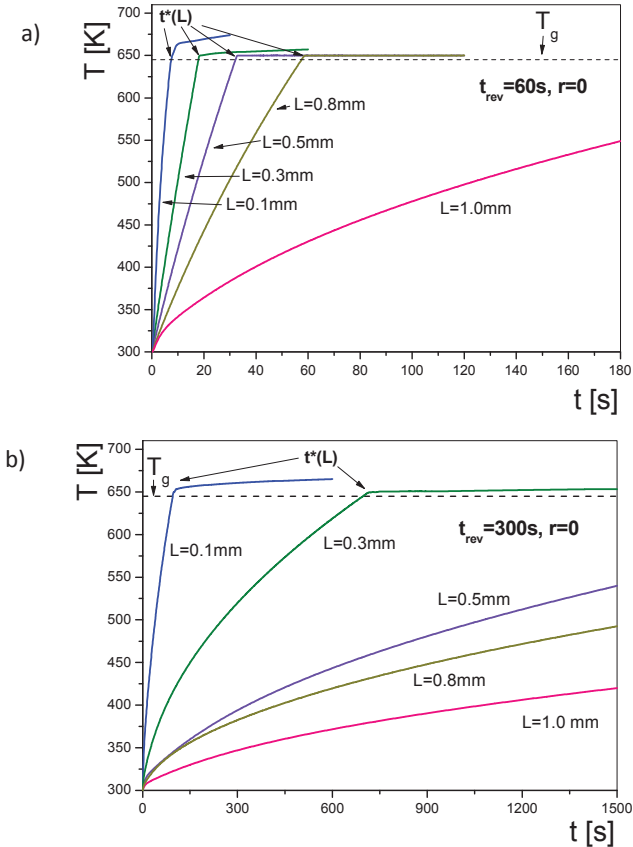


3.14. ábra: Az átmérő mentén meghatározott hőmérsékletprofilok **a)** $t_{rev} = 300$ s és $L = 0,1$ mm **b)** $t_{rev} = 300$ s és $L = 0,8$ mm paraméterekkel rendelkező minták esetén különböző időpillanatokban

A hőmérséklet-emelkedés ütemének és az azzal összefüggő maximális hőmérsékletnek az előbbieken illusztrált a deformációs paraméterektől való erős függése indokoltá teszi, hogy részletesebben megvizsgáljuk az L mintavastagság és a t_{rev} deformáció periódusidejének szerepét. Mivel a csavarási tengelytől eltérő távolságra lévő pontok hőmérséklet-idő görbéi még a legnagyobb alkalmazott deformációs sebesség ($t_{rev} = 60$ s és $L = 0,1$ mm) esetén is gyakorlatilag egybeesnek (lásd 3.12. ábra), ezért a teljes minta hőmérséklete kielégítően

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

jellemezhető a középpontjának ($r=0$) hőmérsékletével. A mintavastagság és a periódusidő hatását a hőmérséklet időfejlődésére a 3.15. ábrán szemléltetjük.



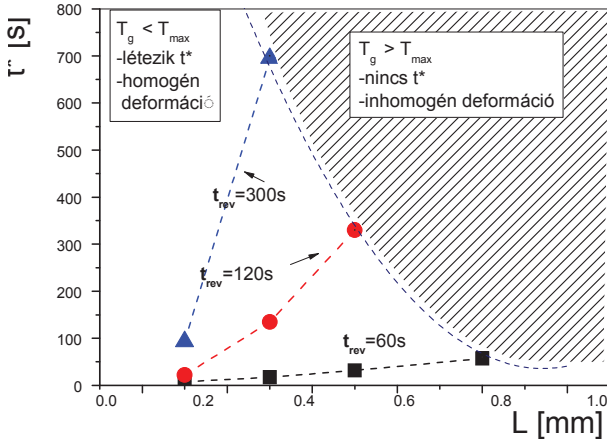
3.15. ábra: A hőmérséklet a HPT-korong közepén ($r=0$, $z=0$) a deformációs idő függvényében különböző vastagságú (L) korongok **a)** $t_{rev} = 60$ s és **b)** $t_{rev} = 300$ s periódusidejű deformáció esetén.

Azonos periódusidővel ($t_{rev}=60$ s) deformált eltérő vastagságú ($L=0,1$ mm – $1,0$ mm) korongok hőmérséklet görbéi a 3.15.a ábrán láthatóak, ahol az eddigieknek megfelelően t^* -al jelöltük az üvegátalakulási hőmérséklet eléréséhez szükséges karakterisztikus időt. Megfigyelhető, hogy a hőmérsékletnövekedés üteme erőteljesen függ a vastagságtól, nagyobb

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

L a t^* növekedését vonja maga után, mi több, a legvastagabb ($L=1,0$ mm) minta hőmérséklete igen hosszú ($t=300$ s, $N=5$) deformáció alatt sem éri el a T_g -t. Ezzel szemben lassabb csavarás során ($t_{rev}=300$ s) kizárólag a legvékonyabb ($L \leq 0,3$ mm) minták hőmérséklete éri el az üvegátalakulást, s azokban a kivételesnek számító esetekben is jelentősen hosszabb idő alatt, mint korábban. Például az $L = 0,3$ mm vastag mintához tartozó t^* ebben az esetben mintegy harmincszorosa a $t_{rev}=60$ s periódusidejű azonos vastagságú mintáénak. A vastagabb ($L > 0,3$ mm) korongok esetén sokkal hosszabb ideig tartó ($t=1500$ s, $N=5$) deformáció alatt is a hőmérséklet-emelkedés kevesebb, mint 250 K.

Mivel a fémüvegekben a fontos szerkezeti változások az üvegátalakulási hőmérséklet közelében történnek, ezért attól függően, hogy a deformáció során a minta hőmérséklete eléri ezt a kritikus értéket vagy sem, a nagynyomású csavarás érdemben eltérő végállapotú mintákra vezethet.



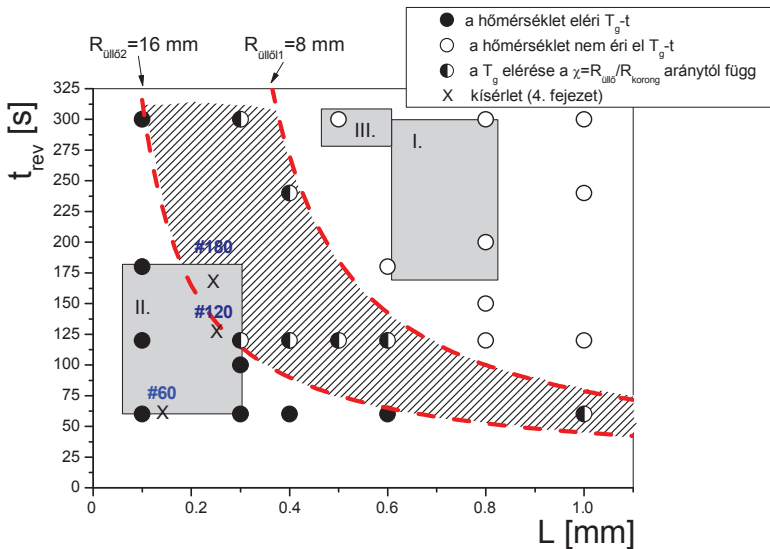
3.16. ábra: A T_g eléréséhez szükséges karakterisztikus t^* idő a mintavastagság (L) függvényében különböző periódusidejű (t_{rev}) deformációk esetén. Az ábra jobb felső sátriozott részében t^* nem értelmezhető, mivel a minta hőmérséklete nem éri el a T_g -t.

A 3.16. ábra mutatja a két elkülönülő paramétertartományt. A bal-lent található tartományban, azaz kisebb L mintavastagság illetve rövidebb t_{rev} periódusidők esetén a hőmérséklet eléri az üvegátalakulást, igaz a T_g eléréséhez szükség t^* idő széles tartományban változik (~10-700 s). Azonban azt is láthatjuk, hogy egy határnál nagyobb L értékek esetén – a sátriozott tartományban – gyakorlatilag (az extrém esetektől eltekintve) t_{rev} értékétől

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

függetlenül nem létezik t^* , azaz a minta hőmérséklete a folyamat hosszától függetlenül nem éri el a T_g -t.

Érdeemes továbbá megfontolni azt, hogy a nagynyomású csavarásnak alávetett fémüveg mikroszerkezetére nem csupán a deformáció indukálta szerkezeti változások vannak hatással, hanem a T_g - közelében történt hőkezelés is. Ennek hosszát szintén befolyásolja a t^* , a deformáció alatti tulajdonképpeni hőkezelési idő a következőképp határozható meg: $t_{ann} = N \cdot t_{rev} - t^*$, ahol N a csavarások száma.



3.17. ábra: A deformációs paraméterek hőmérsékletre gyakorolt hatását bemutató paramétertérkép. Az I. II. és III. tartományok a 3.2. táblázat alapján rendre a következő helyeken üzemelő HPT-berendezéseket jellemzik: Leoben (Ausztria), Ufa (Oroszország) és Osaka (Japán). #180, #120 és #60 jelöli az 4.2.5. fejezetben megvizsgált a modell eredményeinek ellenőrzésére szolgáló mintasorozat elemeit.

Az eltérő HPT-berendezések deformációs paramétereinek hatását a mintában kialakuló maximális hőmérsékletre egy paramétertérképen foglalhatjuk össze (3.17. ábra). A tele körök mutatják azokat a paraméterkombinációkat, amelyek estében a minta hőmérséklete meghaladja a T_g üvegátalakulási hőmérsékletet. A gyakorlatban általunk ismert berendezések

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

közül ez az oroszországi Ufában (II.) használt esetben következik be. Jelentősen alacsonyabb a hőmérsékletnövekedés az ausztriai Leobenben (I.) és japán Oszakában (III.) található eszközök esetén.

Mivel a különböző berendezéseknél a deformálandó minta és a csavaró üllők sugarának aránya $\chi = R_{\text{üllő}}/R_{\text{korong}}$ különböző lehet, ezért a korábbi számításoknál rögzített értéket ($\chi=3$) reális tartományon belül (2-től 4-ig) változtattuk (lásd 3.9. ábra). Ezzel a keletkező hő disszipálódásában kulcsfontosságú acél térfogata is változik, mely a maximális hőmérsékletre is hatással van. Így a két régiót elválasztó éles határ egy átmeneti zónává szélesedik (a besatírozott tartomány a 3.17. ábrán) amelyen belül az üvegátalakulási hőmérséklet elérése függ a χ aránytól.

Mivel a leggyakrabban vizsgált fémüvegek anyagi paraméterei csak egy viszonylagosan szűk tartományban változnak, így az itt bemutatott paraméterterkép érvényességét érdemben nem befolyásolja a konkrét összetétel-választás. Ezért az kiindulópontként használható fémüvegek HPT-deformációjának tervezésekor. A kvázi-háromdimenziós modell segítségével pedig tetszőleges fémüveg összetételekre meghatározhatóak a hőmérsékletviszonyok, mely segítséget jelenthet a kialakuló mikroszerkezet értelmezésében.

A következő fejezetekben erre mutatunk példákat, nagynyomású csavarással deformált Cu-Zr-Ti fémüvegek kísérleti vizsgálatának eredményeit foglaljuk össze. A tapasztalt mikroszerkezeti változások és azok függése a deformációs paraméterektől jól magyarázhatóak a termoplasztikus modell eredményeivel, melyek így annak egyfajta hitelesítéséül is szolgálnak.

3.4. Az alakítási lágyulás mértékét megadó κ paraméter meghatározása

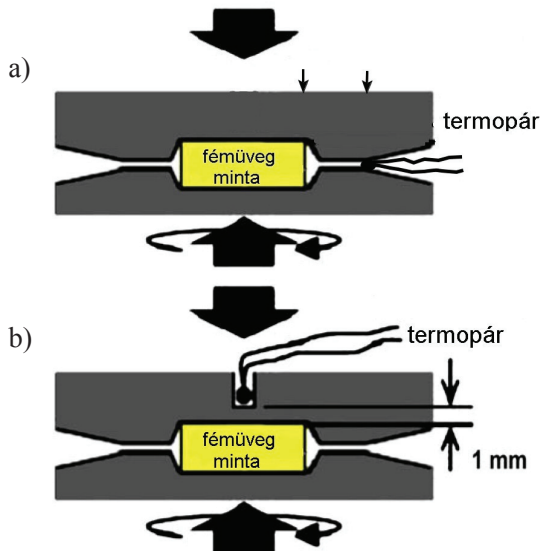
Az először elvégzett egydimenziós számítások során az alakítási lágyulás mértékét, azaz a $\kappa = \tau_f/\tau_y$ értékét fenomenologikus számításokra alapozva részben önkényesen 0,5-nek választottuk. A későbbi, pontosabb kvázi-háromdimenziós számításokban κ értékét irodalmi illetve saját mérési adatokból származtattuk, így ekkor azt már megalapozottabban 0,1-nek választhattuk. κ értékének megválasztásakor arra törekedtünk, hogy az általunk végzett szimulációk eredményei jól illeszkedjenek a 3.3.2. fejezetben szereplő 3.2. táblázatban

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje

feltüntetett I. és III. számú berendezéseken kísérletileg meghatározott hőmérsékletértékekhez [Sun 2009]. Ezzel a κ választásával, mint szabad anyagi paraméterrel, figyelembe vettük a HPT deformáció során alkalmazott nagy nyomás hatását is a deformáció paramétereire.

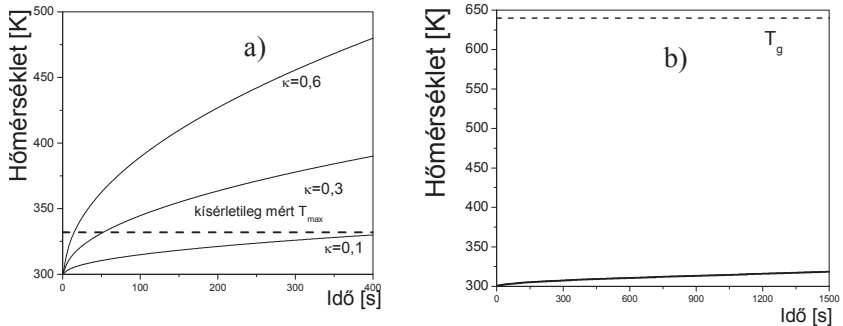
A HPT-deformáció során a geometriából adódóan a minta hőmérsékletének közvetlen mérésére nincs lehetőség. Ezért a két álló közti résbe, a minta peremétől 4 mm-re rögzítettünk egy termopárt (lásd 3.18.a ábra), és $L=0,8$ mm, $r=3$ mm Vitreloy fémüveg minta $t_{rev}=300$ s periódusidővel történő deformációja közben mértük a hőmérsékletet. A folyamat során maximális hőmérséklet-emelkedésnek ~ 35 K adódott. A mérést Leobenben az Eric Schmid Institute of Material Science-ban végeztük.

Ezt követően a megfelelő deformációs és geometriai paraméterekkel több κ értékkel is elvégeztük a numerikus számításokat, és meghatároztuk a hőmérséklet alakulását a mérési pontban, ezeket a görbéket tüntettük fel az 3.19.a ábrán. Látható, hogy $\kappa = 0,1$ esetén a kísérletileg meghatározottal jó egyezést mutat a számított maximális hőmérséklet.



3.18 ábra a) A Leobenben általunk illetve **b)** Sun és munkatársai által HPT-deformáció során végzett hőmérsékletmérések elrendezése [Sun 2009 alapján]

3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje



3.19 ábra a) Különböző κ értékkel meghatározott hőmérsékletváltozás és a kísérletileg mért maximális hőmérséklet. **b)** A Sun és munkatársai által végzett deformáció paramétereinek megfelelő hőmérséklet szimuláció $\kappa = 0,1$ értékkel [Sun 2009].

Ellenőrzésként egy irodalmi adattal is összevettük számításainkat. Sun és munkatársai [Sun 2009] végeztek hőmérsékletmérést kristályos Cu-Zr-Al ötvözet HPT deformációval történő szilárdfázisú amorfizációja során. Az egyik acélpofát megfúrva a minta felszínétől mintegy 1 mm-re helyeztek el egy termopárt, és ott mérték a hőmérsékletet (lásd 3.18.b ábra). Ebben az esetben 20 teljes fordulat után a rendszer kalorimetriával és TEM-mel is igazolhatóan amorfizálódott, feszültség-deformáció görbéje is az amorfénak felel meg, így a mért maximális 10 K-es hőmérsékletváltozás tekinthető amorf mintán kapottnak. Ez az érték elfogadhatóan egyezik a megfelelő paraméterekkel $\kappa = 0,1$ választással numerikusan meghatározott hőmérsékletváltozással (lásd 3.19.b ábra).

Hivatkozások

- Huang J.Y, Zhu Y. T, Liao X.Z, Valiev R.Z: *Phil. Mag. Letters* **84**, 183 (2004)
- Jiang Q.K, Wang X.D, Nie X.P, Zhang G.Q. Ma H, Fecht H.-J, Bendnarcik J, Franz H, Liu Y.G, Cao Q.P, Jiang J.Z: *Acta Mater.* **56**, 1785 (2008)
- Martínez I.: Termodinámica básica y aplicada, *Ed. Dossat*, (1992) angol nyelvű online változat
- Révész Á, Schafler E, Kovács Zs: *Appl. Phys. Letters* **92**, 011910 (2008)
- Sun Y.F, Nakamura T, Todaka Y, Umemoto M, Tsuji N: *Intermetallics* **17**, 256 (2009)
- Wang W.H, Dong C, Shek C.H: *Mater. Sci. Eng R* **44**, 45-89 (2004)
- Yang B, Vehoff H, Hohenwarter A, Hafok M, Pippan R: *Scripta Mat.* **58**, 790 (2008)

**4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti
ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a
termoplasztikus modell alapján [S1, S2, S3, S6, S7]**

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

Bevezetés

Fémüvegek képlékeny alakítása során több különböző folyamat zajlik párhuzamosan. Megfigyelhető a deformáció lokalizációja, úgynevezett nyírási sávok kialakulása és sok esetben ezek környezetében az amorf szerkezet megváltozása, nanokristályok megjelenése. Ezen nanokristályok képződésének részletei nem teljesen tisztázottak, nem egyértelmű a kristályosodási folyamat termikusan indukált jellege.

Nagynyomású csavarással az egytengelyű összenyomás vagy nyújtás hatására repedéseket vagy más instabilitásokat mutató anyagok is képlékenyen alakíthatóak. Így fémüvegek esetében is a HPT-technikával a képlékeny alakításra használt hagyományos csavarással vagy, hajlítással előállíthatónál sokkal nagyobb plasztikus deformáció érhető el. Ennek következtében a plasztikus deformációt kísérő effektusok dominánsabban, így jobban megfigyelhetően jelentkezhetnek, és ez közelebb vihet pontosabb megértésükhöz. Esetünkben különösen fontos a deformáció hatására lezajló nukleációs, kristályosodási folyamatok összehasonlítása a termikusan indukált folyamatokban megfigyelhető kristályosodással, mivel a jelentős képlékeny deformáció – mint a HPT is – a minta hőmérsékletének jelentős növekedésével járhat, mint azt az előző fejezetben bemutattuk.

Joggal vetődhet fel tehát a kérdés, hogy a nagy plasztikus deformáció szerepe ilyen esetekben pusztán a hőmérséklet növelése-e, amely a tisztán termikusan aktiválttal azonos kristályosodási szekvenciákra vezet, vagy a nagynyomású csavarás esetében a deformációnak minőségileg más, a folyamat jellegét meghatározó szerepe is van.

A következőkben először röviden megvizsgáljuk a $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ ötvözetben HPT-deformáció hatására lezajló mikroszerkezeti változásokat, összehasonlítva a lineáris hőkezelés hatásaival. Ezt követően a Cu-Zr-Ti ötvözetcsaládon belül a termikusan legstabilabb, legmagasabb üvegképző hajlammal rendelkező $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ fémüvegből készült ötvözet tulajdonságainak változását mutatjuk be különböző, nagy plasztikus deformációnak kitett mintasorozatokon. Összehasonlítjuk egyrészt az azonos t_{rev} periódusidővel, de különböző N teljes fordulattal deformált ötvözeteket, majd az azonos mértékben de különböző deformációs sebességgel deformált korongok mikroszerkezetét mutatjuk be. Végül az előző fejezetben ismertetett termoplasztikus modell eredményeképp kapható hőmérsékletgörbék segítségével a HPT-deformáció során lezajló folyamatok és a kialakult mikroszerkezetek

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

értelmezését végezzük el, mely egyben a bemutatott kvázi-háromdimenziós modell megerősítéséül is szolgál.

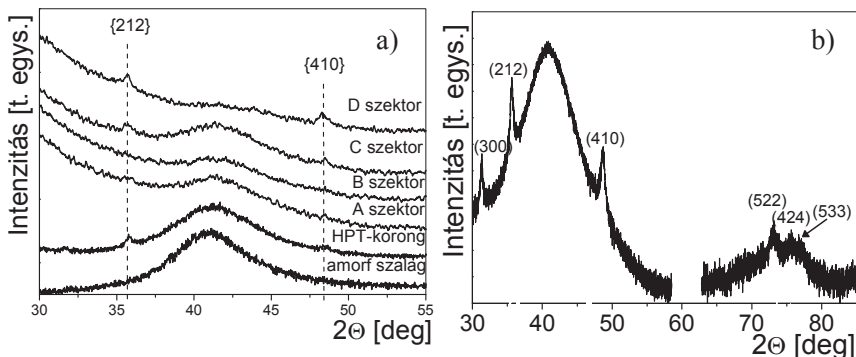
4.1. Mikroszerkezeti változások amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ ötvözetben nagynyomású csavarás hatására [S1, S2]

Ebben az alfejezetben nagynyomású csavarás módszerével (6 GPa nyomás alatt $N=5$ fordulattal) deformált (lásd 2.2. fejezet), amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ ötvözetben bekövetkező mikroszerkezeti változásokat mutatjuk be. Ezt követően összehasonlítjuk a deformáció hatására lezajló kristályosodási folyamatot az irodalomból ismert (1.7.2. fejezet) termikusan aktivált kristályképződéssel.

4.1.1. A mikroszerkezet deformációfüggése

Az amorf ötvözetben a HPT-deformáció hatására létrejövő mikroszerkezeti változásokra utalnak a deformált korong és a kiinduló amorf szalag röntgendiffraktogramjai között tapasztalható különbségek (4.1.a ábra – alsó két görbe). Mindkét görbét az amorf szerkezetekre jellemző haló dominálja ($2\Theta = 41^\circ$), azonban a korongon készült diffraktogramon a kristályos fázis jelenlétére utaló Bragg-csúcsok is megfigyelhetők. A korong A, B, C és D szektorain (lásd 2.1.3. fejezet) felvett diffraktogramokon jól nyomon követhetők a nagynyomású csavarás által indukált mikroszerkezetben bekövetkezett változások (a felső négy görbe a 4.1.a ábrán). Mint látható, az amorf haló intenzitása a növekvő deformációval csökken, és a D szektorban már alig emelkedik ki a háttérből. Ezzel párhuzamosan a Bragg-csúcsok súlya növekszik, a korong peremén a kristályos csúcsok relatív intenzitása jóval meghaladja a teljes mintára jellemző értéket. Ennek a legnagyobb mértékben deformált tartománynak a részletesebb vizsgálata céljából nagyobb intenzitású, forgóanódos röntgen diffraktométerrel (2.4.1. fejezet) készült diffraktogramon az eddigieknél több Bragg-csúcs is megfigyelhető (4.1.b ábra). Ezeket a csúcsokat az $a = 0,492 \pm 0,002$ nm és $c = 0,8 \pm 0,003$ nm rácsparaméterekkel leírható hexagonális fázisnak, feltehetően enyhén torzult Cu_2ZrTi -nak (irodalomban szereplő rácsparaméterei: $a=0,514$ nm, $c=0,823$ nm) feleltethetjük meg.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



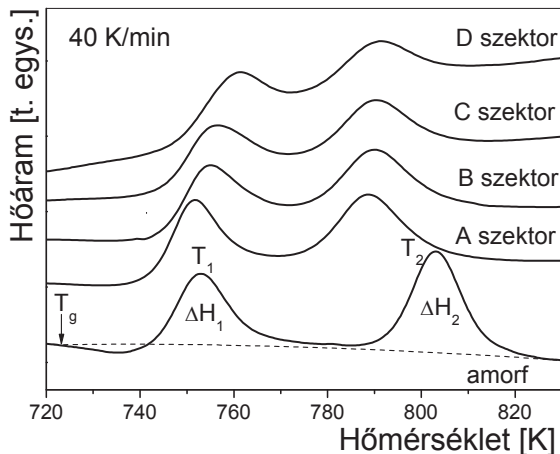
4.1. ábra: a) A teljes, valamint a deformáció mértéke szerint szektorokra bontott HPT-korong egyes szektoraihoz és az amorf szalaghoz tartozó röntgendiffraktogramok. **b)** A korong D szektoráról forgóanódos röntgen diffraktométerrel készült diffraktogram.

4.1.2. A termikus paraméterek deformációfüggése

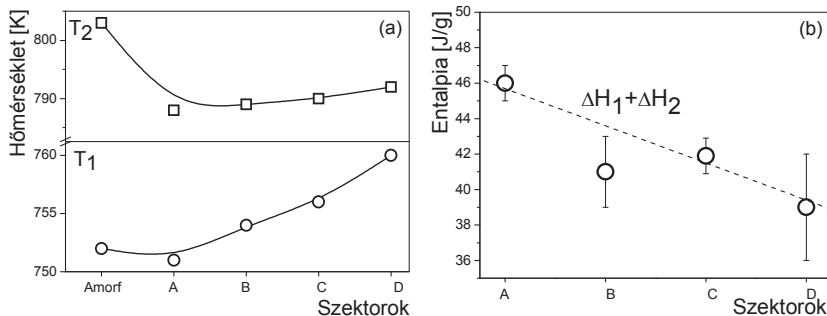
A várakozásoknak megfelelően a mikroszerkezethez hasonlóan a korong termikus viselkedése is erős deformációfüggést mutat. A 4.2. ábrán látható, hogy a deformációt követően az egyes szektorok kristályosodási karakterisztikája a tisztán amorf szalagéhoz hasonló: egy endoterm szakaszból és azt követő két exoterm átalakulásból áll. Szembeötlő, hogy az üvegátalakuláshoz (T_g) kapcsolódó endoterm szakasz már az A szektorban is alig figyelhető meg, míg az erősebben deformált tartományokhoz tartozó görbéken gyakorlatilag eltűnik. A csúcsmaximumokat (T_1 és T_2) valamint az amorf-kristályos átalakuláshoz tartozó entalpiaértékeket ($\Delta H_1 + \Delta H_2$) a 4.3. ábrán tüntettük fel. Megállapítható, hogy a kiinduló amorf állapothoz képest az exoterm csúcsok maximum helyei (különösen a T_2) jelentősen csökkennek a deformáció hatására, azonban a növekvő deformációval (a csavart korong sugara mentén kifelé haladva) magasabb hőmérsékletek felé enyhén eltolódnak (különösen a T_1), amely növekvő termikus stabilitásra utal. Megfigyelhető továbbá, hogy a csavarási tengelytől távolodva az exoterm csúcsok összterülete ($\Delta H_{TOT} = \Delta H_1 + \Delta H_2$) tendenciaszerű csökkenést mutat, amely a röntgendiffraktogramokkal (4.1. ábra) összhangban az egyes

4. Nagynvomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

szektorokban lévő amorf hányad fokozatos csökkenésére utal (4.3.b ábra). A D szektor átkristályosodásához tartozó entalpia értékét viszonyítva a teljesen amorf szalaghoz tartozó értékhez ($x_{\text{kristályos}}^{\text{D szektor}} = (\Delta H_{\text{TOT}}^{\text{szalag}} - \Delta H_{\text{TOT}}^{\text{D szektor}}) / \Delta H_{\text{TOT}}^{\text{szalag}}$) kapjuk, hogy a keletkezett nanokristályok aránya a minta külső részén mintegy 15%-nak becsülhető.



4.2. ábra: A HPT-vel deformált amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ korong egyes szektorain, valamint az amorf szalagon mért DSC görbék. Az amorf szalag termogramján nyilakkal jelöltük a lineárisan hőkezelt állapotokat.

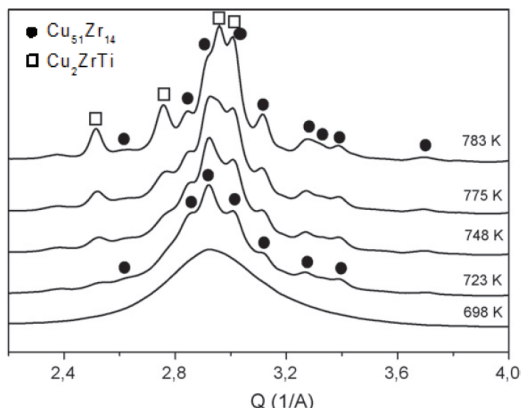


4.3. ábra: Az amorf szalag és a HPT-korong egyes szektorainak DSC görbéiből meghatározott a) T_1 és T_2 hőmérsékletek és b) $\Delta H_1 + \Delta H_2$ átalakulási entalpia értékek.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

4.1.3. Összehasonlítás a termikusan indukált nukleációval

A vizsgált minta deformációs paramétereinek ismeretében ($L \sim 0,15$ mm, $t_{\text{rev}} = 60$ s) az előző fejezetben ismertetett modell eredményei alapján (3.17. ábra) feltételezhető, hogy a deformáció során a minta hőmérséklete elérte az üvegátalakulási hőmérsékletet, és valószínűleg a 720-740 K közötti tartományban alakult ki egy kvázi egyensúlyi állapot (lásd 3.13. ábra). Ezért célszerű a nagynyomású csavarással előállított korong mikroszerkezetét összehasonlítani a különböző hőmérsékletekre felfűtött amorf szalag szerkezetével.



4.4 ábra Az amorf minta lineáris felfűtése során az egyes hőmérsékleteken szinkrotronnál in-situ készült röntgendiffraktogramok.

A lineárisan felfűtött szalaghoz tartozó röntgendiffraktogramok a 4.4. ábrán láthatók. Az alacsonyabb hőmérséklet esetén (698 K-en, mintegy 20 K-nel a T_g alatt) a kiinduló állapothoz képest a diffraktogramon nem tapasztalható változás. A hőmérséklet emelkedésével először a $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ ($a = 1,13 \pm 0,003$ nm, $c = 0,824 \pm 0,002$ nm) hexagonális fázis mutatható ki, majd magasabb hőmérsékleten kristályosodik csak ki a Cu_2ZrTi ($a = 0,514 \pm 0,002$ nm, $c = 0,823 \pm 0,002$ nm), s a folyamat végén is ez a két fázis azonosítható. Ezzel szemben a 4.1. ábrán azt láttuk, hogy a deformáció hatására az amorf mátrixban csupán a hexagonális Cu_2ZrTi jelent meg, sőt külön érdekesség az, hogy a hőkezelés során először a $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$ fázis nukleálódott, amely a HPT-vel deformált mintában egyáltalán nem detektálható.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

A megfigyelt eltérések magyarázatát a nukleáció körülményeinek különbözősége adhatja. Tiszta (nyírás nélküli) hőkezelés során a kristálynövekedéshez szükséges atomi mozgást a termikusan aktivált diffúzió biztosítja. Ennek relatív alacsony sebessége, és így a nanokristályok körül kialakuló „kiürült zóna” korlátozza egy adott összetételű nanokristály méretét és egy adott térfogatban kialakuló hányadát [Busch 2000, Hono 1995]. Ezzel szemben a nagynyomású csavarás feltételezhető magas hőmérsékletű szakasza során a fémüveg viszkózus folyadék állapotban külső nyíró feszültség hatása alatt van. Ennek következtében az atomok diffúziós úthossza jelentősen megnövekedhet [Jiang 2003, Kim 2002], lehetővé téve, hogy nagy távolságokból is áramoljanak az atomok a növekvő nukleuszok felé. Így az amorf mátrix összetétele globálisan csekély mértékben változik, viszont lehetővé válik, hogy kizárólag a legalacsonyabb konfigurációs entrópia többletet így legkevesebb szabad entalpia növekedést jelentő fázis nukleálódjon. Hasonló viselkedés figyeltek meg más, például Al-alapú fémüvegek HPT-deformációja során is [Boucharat 2005, Kovács 2006].

Az itt tapasztalt különbségek szolgáltak motivációul arra, hogy e fémüveg ötvözetcsalád egy másik tagját ($\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$) hasonló módon deformálva részletesebb kísérleti vizsgálatnak vessük alá, melynek eredményeit a következő alfejezetek tartalmazzák.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

4.2. Amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ ötvözet deformációja nagynyomású csavarással - A deformáció mértékének hatása a mikroszerkezetre [S3, S7]

Az amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ ötvözet nagynyomású csavarása során kialakuló mikroszerkezet vizsgálata céljából három elemből álló mintasorozatot készítettünk a fordulatok számának, így a mintában elért maximális deformáció változtatásával: $N=0,5$, $N=5$ és $N=10$. (A minták részletes paraméterei a 2.1. táblázatban találhatók.). A két legerőteljesebben deformált mintát ($N=5$ és $N=10$), melyeken a mikroszerkezeti változások a legdominánsabbak, kiemelt alapossgal vizsgáltuk.

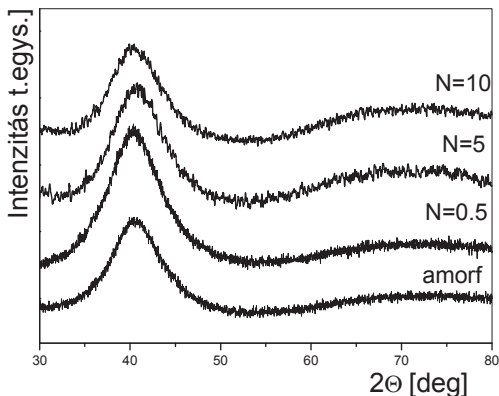
4.2.1. A mikroszerkezet vizsgálata

4.2.1.1. Röntgendiffrakció és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok

A $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ ötvözet esetén a különböző mértékben deformált korongok felületéről készített röntgendiffraktogramok nem mutatnak érdemi eltérést a kiinduló amorf szalaghoz képest. Mindegyik mérést egy $2\Theta = 41^\circ$ körüli halo dominál és a kristályos fázisokra jellemző Bragg-csúcsok nem jelennek meg (4.5. ábra).

Azonban a deformált minták keresztmetszetéről készült BSE pásztázó elektronmikroszkópos képeken már lokális szerkezeti különbségek figyelhetők meg, melyek jól mutatják az extrém nyírás okozta morfológiai változásokat (4.6. ábra). A referenciaként szereplő a 4.6.a ábrán látható, hogy a gyorsított amorf szalag mikroszerkezete ezen a skálán (a SEM mintegy 1 μm -es felbontásán) homogén, kontraszt nélküli, kristályos kiválások nem láthatók benne. A 4.6.b-e felvételeket ehhez a referenciaállapothoz viszonyítva a következő kijelentéseket tehetjük:

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



4.5. ábra: A kiinduló amorf szalagról valamint a különböző mértékben deformált $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ amorf korongokon készített röntgendiffraktogramok.

Mindenek előtt megállapítható, hogy az összenyomás és nyírás hatására a szalag darabkái még a legkisebb deformációnak kitett $N=0,5$ mintában sem különíthetők el egymástól (4.6.b ábra). E korong keresztmetszetének morfológiája az átmérő mentén nem változik: az amorf mátrixban elszórt, egymással párhuzamos, elnyúlt ($\sim 10\text{--}15\text{ }\mu\text{m}$ hosszú), igen vékony ($<1\text{ }\mu\text{m}$), sötét sávok kötegei figyelhetők meg.

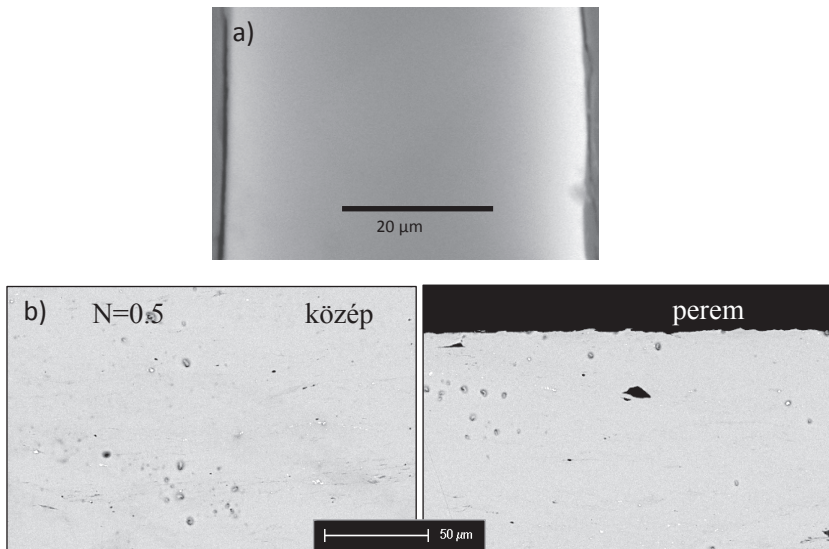
A nagyobb nyírás hatására ($N=5$) a korong keresztmetszetének morfológiája az előző állapothoz képest jelentősen megváltozik (4.6.c ábra), és az átmérő mentén sem lesz homogén. A középső tartományt (A szektor) elágazó, a minta felszínével nagyjából párhuzamos repedések teszi töredezetté. Ezekon kívül számos $15\text{--}35\text{ }\mu\text{m}$ hosszú, elnyúlt, a mátrixban egyenletesen elszórt, sötétzürke blokkot figyelhetünk meg. Érdeemes megjegyezni, hogy e blokkok egy része a repedések közvetlen közelében található.

A korong egyes pontjainak összetételét kvantitatív EDX analízissel határoztuk meg, ami megerősítette, hogy a kontraszt nélküli mátrix összetétele megegyezik a kiinduló amorf szalagével ($\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$). Azonban a blokkok összetétele a mátrixétól jellegzetesen eltér ($\text{Cu}_{62}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}$). Az egyes blokkok nagyobb nagyításban is homogénnek tűnnek (példa a 4.6.c. ábrán kiemelt terület), a képen látható nyíl mentén mért összetétel értékek a 4.6.d ábrán találhatóak. Megfigyelhető, hogy a komponensek koncentrációja mindkét oldalról egy mintegy $2\text{ }\mu\text{m}$ széles átmeneti tartományon keresztül éri el a blokk közepére jellemző értéket. A Zr és a Ti hányad jelentősen, míg a Cu koncentrációja relatíve kevesebbet változik.

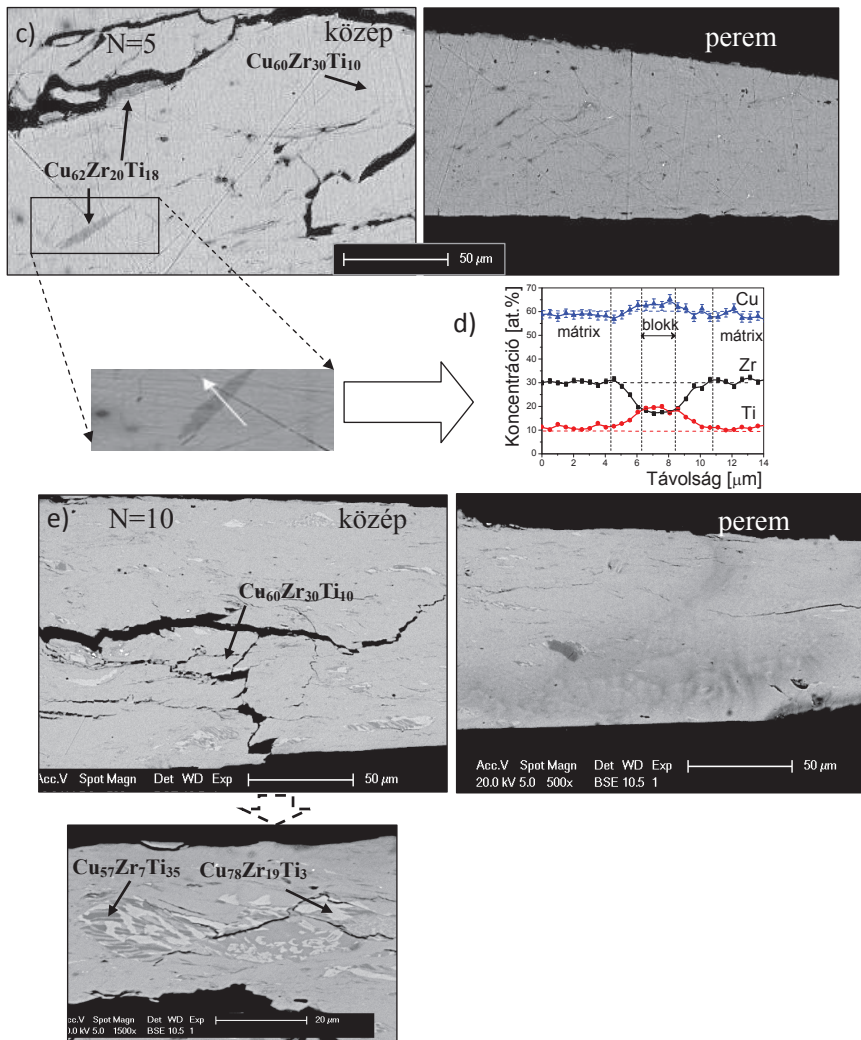
4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

A minta pereméhez közelebb a szürke blokkok folyamatosan egyre ritkábbak és elnyúltabbak lesznek, a maximális hosszuk először mintegy 5 μm -re majd az alá is csökken (4.6.c ábra), míg az összetételük gyakorlatilag nem változik ($\text{Cu}_{62}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}$). Megjegyezzük, hogy a blokkok a korong pereméhez legközelebbi területen már gyakorlatilag eltűnnek és a BSE felvételek alapján látszólag homogén mikroszerkezet alakul ki.

A további deformáció hatására a kivált blokkoknak mind az átlagos mérete, mind a struktúrája megváltozik. Az $N=10$ fordulatot csavart mintában a csavarási tengelyhez közel számos robosztus, 25-50 μm hosszú, eutektikus kiváláshoz hasonlító morfológiájú blokk figyelhető meg (4.6.e ábra). Egy ilyen tipikus: sötét, Ti-dús ($\text{Cu}_{57}\text{Zr}_7\text{Ti}_{35}$) és világos, csaknem Ti-mentes ($\text{Cu}_{78}\text{Zr}_{19}\text{Ti}_3$) zónákra szétvált blokkot emeltünk ki nagyobb nagyítással. A korong középpontjától távolabb a szerkezet homogénebbé válik, és jelentősen kisebb méretű blokkok lesznek jellemzők.

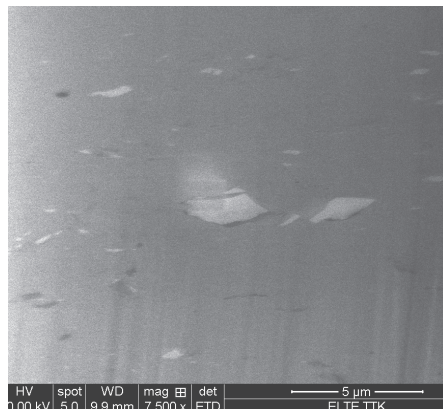


**4. Nagynvomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata
eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján**

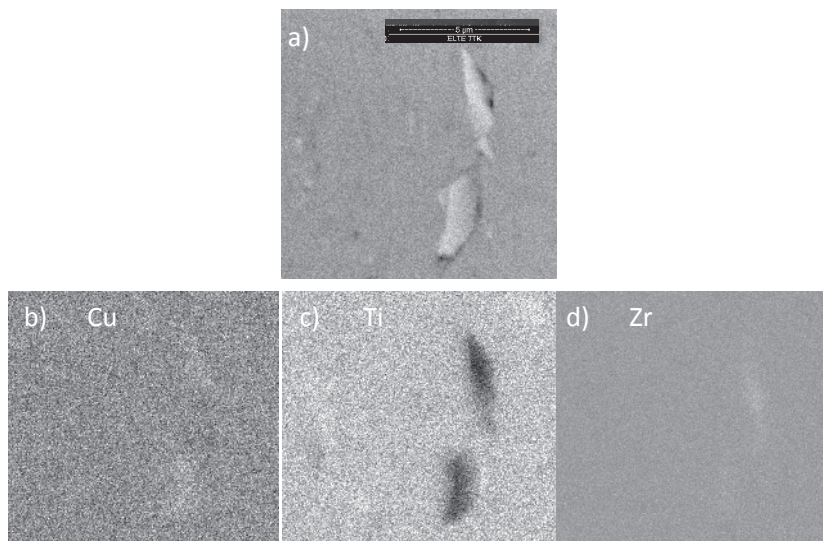


4.6. ábra: a) A Cu₆₀Zr₃₀Ti₁₀ amorf szalag morfológiája, illetve a deformált korongok keresztmetszetén közepén (a csavarási tengelyhez közel – A szektor), illetve a peremen (C szektor) készült pásztázó elektronmikroszkópos felvételek. A deformált korongok: b) N=0,5 c) N=5 d) a kinagyított blokk és környezetének elemi összetételaránya e) N=10 korong.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata
eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



4.7. ábra: Az N=10 fordulatot deformált korong keresztmetszetén a korong pereméhez közel nagyobb nagyítással készült pásztázó elektronmikroszkópos felvétel



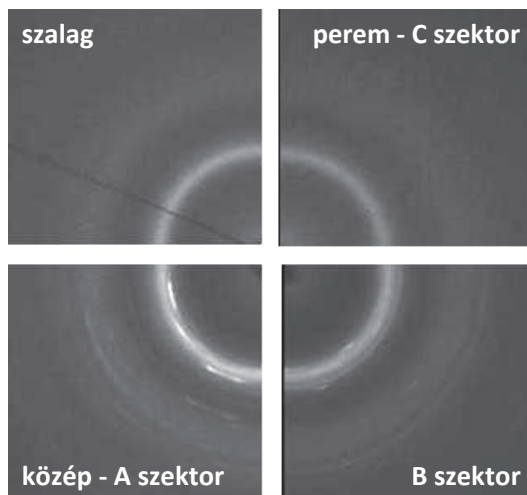
4.8. ábra: Az N=10 fordulatot deformált korong pereméhez közeli blokk SEM BSE képe, valamint a megfelelő terület elemterképei.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

E területről nagyobb nagyítással készített további SEM felvételek alapján megállapítható az is, hogy az amorf mátrixban a korábban látott blokkokon kívül nagyszámú kisebb, 1-2 μm -es kiválás is található (lásd 4.7. ábra). Ahogy a kapcsolódó elemterképeken megfigyelhető ezek a szemcsék titánban dúsak, míg cirkóniumban szegények (4.8. ábra).

4.2.1.2. Nagyintenzitású röntgensugárzás segítségével transzmisszióban készített vizsgálatok

A mikroszerkezetek deformációfüggésének részletesebb vizsgálata céljából szinkrotronnál nagyintenzitású röntgensugárzást használva transzmissziós, 2-dimenziós röntgendiffraktogramokat készítettünk az N=5 és N=10 fordulattal deformált korongok különböző pontjaiban és a kiinduló amorf ötvözetten egyaránt (lásd 4.9. ábrán az N=5 korongon készült felvételeket).

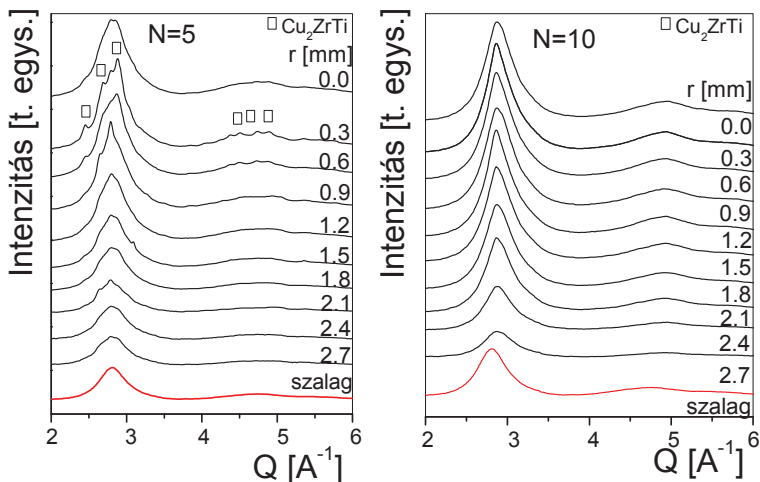


4.9. ábra: A gyorsított amorf szalagot valamint az N=5 fordulattal deformált HPT korong A, B és C szektorát jellemző kétdimenziós transzmissziós röntgendiffraktogramok

4. Nagynvomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

Látható, hogy a szalagot az amorf szerkezetre jellemző diffúz halók jellemzik, az N=5 minta középső része (A szektora) esetében azonban a halókon belül erőteljes, elnyúlt foltok jelennek meg. Ezek az amorf mátrixban megjelenő deformált, kisszögű szemcsehatárokkal elválasztott kristályos komponensre utalnak. Az átmeneti B szektorról készült diffraktogramon az elnyúlt pontok helyett nanokristályok jelenlétére utaló folytonos gyűrűk láthatók, melyek a C szektorra már eltűnnek, ott a kiinduló állapothoz igen hasonló diffrakciós ábrát tapasztalunk.

A minták átmérői mentén (lásd 2.2. ábra) felvett kétdimenziós ábrák integrálásával (lásd 2.2.4. fejezet) egydimenziós diffraktogram sorozatokat kapunk (4.10. ábra).



4.10. ábra: Az a) N=5 és b) N=10 fordulatot deformált HPT-korongok sugara mentén egyenletes (0,3 mm) lépésközzel, transzmisszióban készített röntgendiffraktogram sorozat.

Az amorf ötvözethez és az N=5 koronghoz tartozó sorozat összes görbéjét két széles szimmetrikus halo jellemzi $Q=2,8 \text{ \AA}^{-1}$ valamint $4,7 \text{ \AA}^{-1}$ -nél. Itt jegyezzük meg, hogy a diffraktogramok eltérő intenzitásának oka a korongok nem állandó vastagsága. Szembeötlő, hogy a korong csavarási tengelyhez közeli területéhez tartozó diffraktogramokon számos Bragg-csúcs jelenik meg, melyek a deformáció növekedésével gyakorlatilag eltűnnek, feltehetően nagymértékben kiszélesednek. Ezek a kristályos csúcsok a már ismert hexagonális

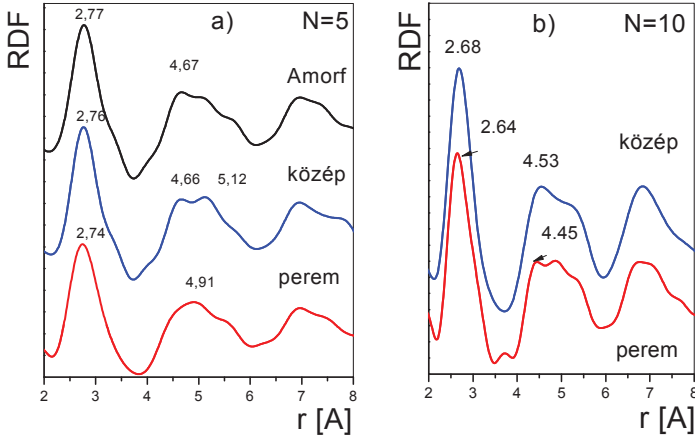
4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

Cu_2ZrTi ($a = 5,05 \text{ \AA}$, $c = 8,2 \text{ \AA}$) fázisnak felelnek meg (1.7.2. fejezet). Fontos észrevenni azt is, hogy még a szomszédos diffraktogramok is jelentősen eltérhetnek egymástól, a kristályos csúcsok intenzitásarányai, félértékszélessége, nem monoton változik a deformációval. Ez a viselkedés jól illeszkedik a pásztázó elektronmikroszkópos képeken tapasztalt inhomogén mikroszerkezethez (lásd 4.6.c ábra). Feltételezhető tehát, hogy az amorf mátrixban megfigyelt inhomogén módon elhelyezkedő blokkokat domináns részben az azonosított intermetallikus fázis alkotja. Érdemes megjegyezni, hogy a korong pereméhez tartozó diffraktogramokon szintén megfigyelhetőek a kristályos fázis jelenlétére utaló kis intenzitású Bragg-csúcsok, noha annak morfológiája a SEM BSE felvételeken homogénnek látszott. Ezek alapján feltételezhetjük, hogy a minta legerőteljesebben deformált harmadában számos, a pásztázó elektronmikroszkóp BSE módban elérhető felbontóképességénél ($1\mu\text{m}$) kisebb méretű nanokristály található az amorf mátrixban.

Nagyobb mértékű nyírás hatására ($N=10$) az első amorf haló maximuma mintegy $+0,5 \text{ nm}^{-1}$ -t eltolódik a megfigyelt Bragg-csúcsok pedig ezzel párhuzamosan gyakorlatilag minden mérési pontban eltűnnek.

Az egydimenziós diffraktogramokból származtatott radiális eloszlásfüggvények – RDF-ek (lásd 2.2.4. fejezet) is a kiinduló amorf állapothoz képest a deformáció hatására lezajló jelentős mikroszerkezeti változásokra utalnak (4.11. ábra). Megállapítható, hogy a csavarás hatására a karakterisztikus elsőszomszéd távolság a deformálatlan amorf szerkezetet jellemző $2,77 \text{ \AA}$ -ról $2,76 \text{ \AA}$ -re illetve $2,74 \text{ \AA}$ -ra csökken már az $N=5$ korong A illetve C szektorában is (4.11.a ábra), amelyet a megjelenő szoros pakolású Cu_2ZrTi krisztalitok okozhatnak. A további deformáció következtében a mikroszerkezet egyre inkább eltávolodik a kiinduló amorfa jellemző állapottól. Az RDF-ekről leolvasható elsőszomszéd távolságok tovább csökkennek, az $N=10$ korong A szektorában $2,68 \text{ \AA}$ -re, a C-ben $2,64 \text{ \AA}$ -re. Ez a további csökkenés is feltételezhetően az amorf mátrixban kiváló, annál szorosabb pakolású kristályok megjelenésével (lásd 4.6.-4.8. SEM ábrák), azok arányának növekedésével állhat kapcsolatban.

4. Nagynvomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



4.11. ábra: a) A deformálatlan amorf ötvözethez valamint az N=5 és a **b)** N=10 HPT-korong középső tartományához és pereméhez tartozó radiális eloszlásfüggvények

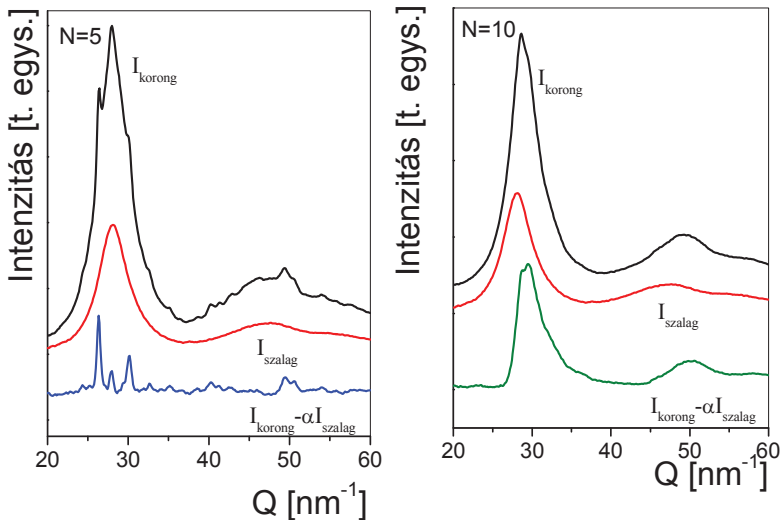
A szinkrotronnál alkalmazott röntgensugárzás nagy stabilitását kihasználva az egyes diffraktogramok elemzésével megbecsülhető a korongok különböző r pontjainak Ψ amorf hányada:

$$\Psi(r) = \alpha(r) \frac{I_{\text{korong}}^r(Q_{\text{ref}})}{I_{\text{szalag}}^r(Q_{\text{ref}})}, \quad 4.1.$$

ahol $I_{\text{szalag}}(Q_{\text{ref}})$ és $I_{\text{korong}}^r(Q_{\text{ref}})$ rendre az amorf szalaghoz illetve a korong egy adott r pontjához tartozó diffraktogramok intenzitása a legnagyobb mért Q értéknél ($Q_{\text{ref}}=110 \text{ nm}^{-1}$). Megjegyezzük, hogy a 4.1. egyenletben kihasználtuk, hogy Q_{ref} értéke nagy és a minták vastagsága pedig megfelelően kicsi, ezért Q_{ref} -nél a szórt intenzitás jó közelítéssel arányosnak tekinthető az átvilágított minta vastagságával, azaz $I_{\text{korong}}^r(Q_{\text{ref}})/I_{\text{szalag}}^r(Q_{\text{ref}}) = d_{\text{korong}}(r)/d_{\text{szalag}}$. E kifejezésben d_{szalag} az amorf szalagnak míg d_{korong} a minta r pontjának vastagsága. A 4.1. egyenlet $\alpha(r)$ együtthatójának azt a lehetséges legnagyobb értéket tekintettük, mely esetén minden Q -ra teljesül a következő reláció:

$$I_{\text{korong}}^r(Q) - \alpha(r) \cdot I_{\text{szalag}}^r(Q) > 0. \quad 4.2.$$

**4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata
eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján**

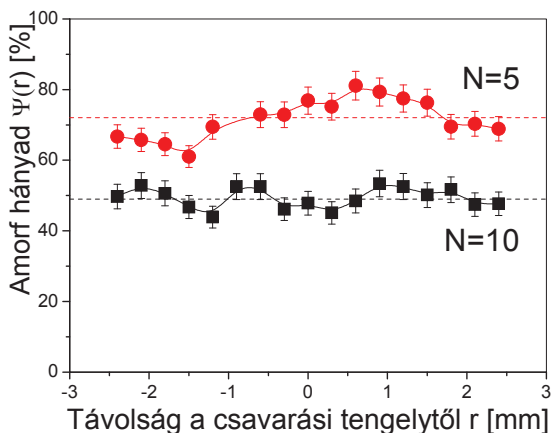


4.12. ábra: Az a) N=5 és b) N=10 fordulattal deformált HPT-korongok és az amorf szalag szinkrotronsugárzással felvett röntgendiffraktoogramjai, valamint az $I_{\text{korong}} - \alpha I_{\text{szalag}}$ függvények.

Ezt szemlélteti mindkét vizsgált minta esetén a 4.12. ábra. Látható, hogy az $I_{\text{korong}} - \alpha I_{\text{szalag}}$ függvényen az N=5-minta esetén jól elkülöníthető Bragg-csúcsok maradnak vissza, amelyek feltehetően nanokristályokból származnak, míg az N=10-mintánál ilyenek gyakorlatilag nem figyelhetők meg.

Az $\alpha(r)$ együtthatókból a 4.1. egyenletnek megfelelően meghatározott $\Psi(r)$ amorf hányad sugárfüggését a 4.13. ábrán tüntettük fel. Egyértelműen látható, hogy a deformáció hatására a $\Psi(r)$ értéke csökken, mivel míg az N=5 mintát ~72% körüli érték jellemzi, addig az N=10 csavarás esetén ez már csupán ~49%. Mindemellett megállapítható, hogy a deformáció sugárfüggésének hatása $\Psi(r)$ -re kizárólag a kevésbé deformált korong esetén jelentős (az átlaghoz képest $\pm 12\%$), ezzel szemben az N=10-es mintában szinte csak a mérési hibán belül fluktuál az érték.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

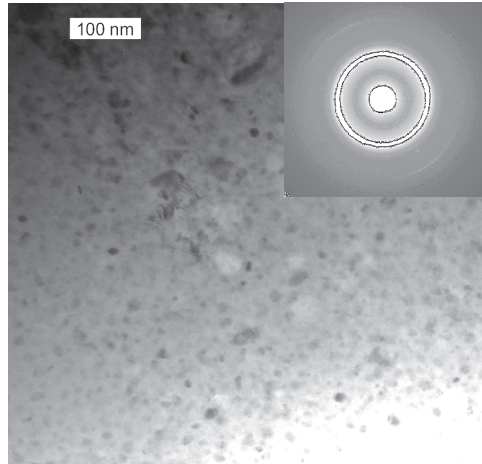


4.13. ábra: A nagyintenzitású röntgensugárzás segítségével meghatározott a $\Psi(r)$ amorf térfogati hányad az átmérő mentén az N=5 és N=10 minták esetén

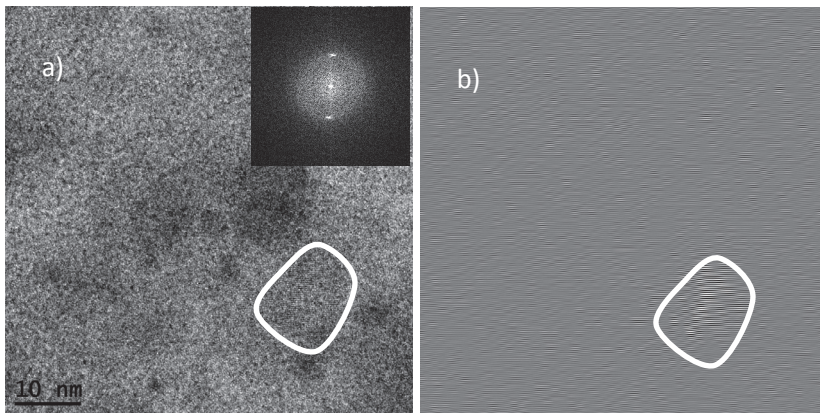
4.2.1.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia

Az N=5 csavarással deformált korong C szektorának mikroszerkezetével kapcsolatban felmerülő részleges ellentmondások, azaz a SEM-felvételeken tapasztalt csaknem homogén mikroszerkezet (4.6.c ábra) és ezzel szemben a szinkrotronnal készült diffraktogramokon látott Bragg-csúcsok (4.10. ábra) feloldása céljából transzmissziós elektronmikroszkópos felvételeket (TEM) is készítettünk e területről. A világos látóterű képek alapján a terület csak részlegesen amorf, a mátrixban számos 5 - 40 nm - es nanokristály figyelhető meg (4.14. ábra). A kapcsolódó határolt területű diffrakciós felvételen (SAED) egy széles diffúz amorf haló továbbá egy vékony, textúrált gyűrű, és számos elszórt diffrakciós pont látható – mely összhangban van a röntgendiffrakciós felvételekkel. A TEM - minta legvékonyabb részéről nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal is készítettünk felvételeket. A 4.15.a ábrán egy az amorf mátrixba ágyazott nanokristályt emeltünk ki, a kapcsolódó inverz Fourier – transzformált képen a krisztalit periodikus szerkezete jól elkülöníthető az aperiodikus mátrixtól (4.15.b ábra).

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata
eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



4.14. ábra: Nanokristályos kiválások az N=5 HPT-korong C szektoráról transzmissziós elektronmikroszkóppal készített világos látóterű képen és a kapcsolódó SAED ábra



4.15. ábra: a) Nagyfelbontású transzmissziós elektronmikroszkóppal készített kép az N=5 HPT - korong C szektoráról, betétábrán a kapcsolódó Fourier-transzformációval. b) A szűrt Fourier-traszformált kép inverz Fourier-transzformáltja. Fehér hurkokkal jelöltük a diffraktáló nanokristályt

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

A mikroszerkezeti vizsgálatok eredményeinek összefoglalásaként elmondható, hogy már $N=0,5$ csavarás hatására egy kompakt korong jön létre, az alkotó szalagdarabkák határai eltűnnek. Ilyen relative kis nyírást követően a szerkezet az átmérő mentén még homogénnek tekinthető, az amorf mátrixban főként egymással párhuzamos, elnyúlt ($\sim 10\text{-}15\text{ }\mu\text{m}$), igen vékony ($<1\text{ }\mu\text{m}$), sötét sávok kötegei figyelhetők meg.

Ezzel szemben a nagyobb deformáció hatására a korongok morfológiája drasztikusan megváltozik. Mind az $N=5$, mind az $N=10$ minta mikroszerkezete igen erős deformációfüggést mutat. A csavarási tengelyhez legközelebbi belső tartományban nagyméretű ($\sim 20\text{-}40\text{ }\mu\text{m}$, illetve $\sim 25\text{-}50\text{ }\mu\text{m}$), feltehetően kisszögű szemcsehatárokkal elválasztott elsősorban kristályos Cu_2ZrTi hexagonális fázisból álló erősen deformált blokkok találhatók az amorf mátrixba ágyazva. Ezek a blokkok az $N=5$ mintában még homogének, további deformációt követően azonban Ti-dús és csaknem Ti-mentes zónákra esnek szét.

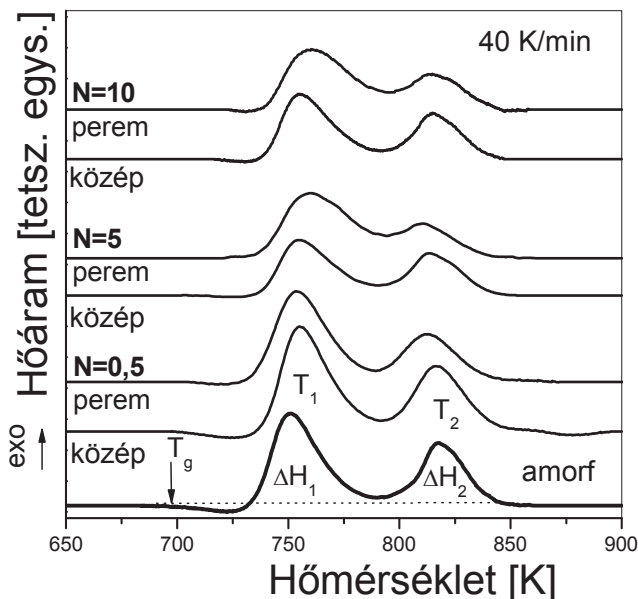
Mindkét mintában a csavarási tengelytől távolabb az erősebben deformált tartományokban a blokkok mérete csökken, alakjuk elnyúltabb lesz, az $N=5$ korong keresztmetszetének morfológiája mikronos skálán csaknem homogénné válik, míg az erősebben deformált minta peremét $1\text{-}2\text{ }\mu\text{m}$ -es Ti-dús krisztalitik jellemzik. Ehhez hasonlóan az $N=5$ minta látszólagos homogenitása sem tiszta amorf mikroszerkezetet jelent, a TEM felvételen látható, hogy számos nanokristály található az amorf mátrixban.

4.2.2. Termikus tulajdonságok

A HPT-korongok különböző tartományaihoz, illetve az amorf ötvözetekhez tartozó DSC-görbék a 4.16. ábrán láthatók. A tisztán amorf minta átalakulását egy endoterm (T_g) és két exoterm átalakulás (T_1 és T_2) jellemzi, s megállapítható, hogy a csavart mintákban a deformációt követően megmaradt amorf hányad kristályosodási karakterisztikája is hasonló. A nyírás eredményeképp azonban a T_g egyre kevésbé lesz megfigyelhető. Az endoterm járuléka a teljes $N=0,5$ korongban gyakorlatilag változatlan, ezzel szemben a két erőteljesebben deformált mintában jelentősen kisebb. Az $N=5$ és $N=10$ korongokban még a csavarási tengelyhez közeli tartományokban is csak alig figyelhető meg, a legkülső részeken pedig már csaknem teljesen eltűnik. Ezzel egy időben a deformáció hatására a T_1 fokozatosan magasabb

4. Nagynvomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

értékek felé tolódik (750 K-ről 761 K-re) növekvő termikus stabilitásra utalva, míg a T_2 enyhén csökken (819 K-ről 814 K-re).

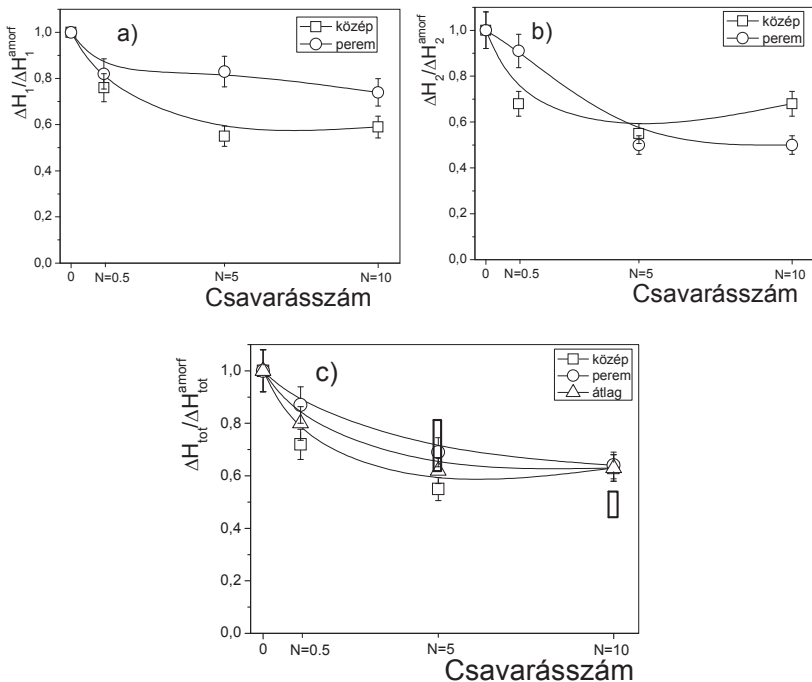


4.16. ábra: A HPT-vel különböző számú fordulattal deformált amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ korongok középső illetve legkülső harmadán, valamint referenciaként a kiinduló amorf szalag DSC - görbéi.

A HPT-korongok különböző tartományainak átalakulási entalpia értékeit (ΔH_1 , ΔH_2), az amorf állapot megfelelő értékeihez viszonyítva ábrázoltunk: $\Delta H_1/\Delta H_1^{\text{amorf}}$ és $\Delta H_2/\Delta H_2^{\text{amorf}}$ (4.17.a-b ábra). Látható, hogy a plasztikus deformáció hatására mind ΔH_1 , mind a ΔH_2 értéke mindkét vizsgált tartományban jelentősen lecsökken még a legkevésbé deformált $N=0,5$ korong esetén is. A további deformációt ($N=5$ és $N=10$) követően azonban a korongok középső és legkülső része eltérően viselkedik. Egyfelől a peremen ΔH_1 gyakorlatilag nem csökken tovább (az amorf értékének mintegy ~80%-án marad), $\Delta H_2/\Delta H_2^{\text{amorf}}$ hányad viszont mintegy 50%-ra esik. Másfelől a középső részen a csavarások számával a ΔH_1 értéke folyamatosan csökken, míg ΔH_2 értékében az $N=10$ mintában enyhe növekedés figyelhető

4. Nagynvomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata eredményei és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

meg. A termikus vizsgálatok összefoglalásaként a 4.17.c ábrán bemutatjuk a teljes átalakulási entalpia ($\Delta H_{\text{tot}} = \Delta H_1 + \Delta H_2$) értékének változását a csavarásszám függvényében.



4.17. ábra: Az átalakulási csúcsok normált területei a korongok közepén illetve peremén,

a) $\Delta H_1 / \Delta H_1^{\text{amorf}}$, a b) $\Delta H_2 / \Delta H_2^{\text{amorf}}$ és c) a teljes folyamat $\Delta H_{\text{tot}} / \Delta H_{\text{tot}}^{\text{amorf}}$.

A c ábrán a négyszögletes jelek a szinkrotronnál röntgendiffrakcióból meghatározott amorf hányad (Ψ - lásd 4.13. ábra) értékeit mutatják

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

4.2.3. A kísérleti eredmények értelmezése, a deformáció hőmérsékletének szerepe, összehasonlítás a termikusan indukált nukleációval

Az előző alfejezet pásztázó elektronmikroszkópos (4.6-8. ábrák) és röntgendiffrakciós (4.9-10. ábrák) felvételein valamint a termogramokon (4.16. ábra) láttuk, hogy a $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ fémüveg egyre növekvő mértékű plasztikus deformációja egymástól jelentősen különböző mikroszerkezetet és termikus viselkedést eredményez. Ezeket foglaljuk össze röviden a következőkben. Noha az $N=0,5$ fordulatot csavart korong jellemzői még alig térnek el a kiinduló amorf ötvözetétől, a további nyírás ($N=5$ és $N=10$ minta) már drasztikusan megváltoztatja a morfológiát és egy erősen sugárfüggő (deformációfüggő) gradiens mikroszerkezet alakul ki (lásd 4.6-8. ábrák). A csavarási tengelyhez közel az amorf mátrixba ágyazott nagyméretű kristályos blokkok dominálnak, ellenben a peremhez közeli területeken ezek mérete mindkét minta esetén jelentősen lecsökken. Mi több ezen blokkok jellemzői igen eltérőek a két korong esetén. A kevésbé deformált mintában ($N=5$) a méretük mintegy 15-20 μm , és a BSE felvételeken homogénnek látszanak. Összetételük hasonló az amorf mátrixéhoz ($\text{Cu}_{62}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{18}$). Ezzel szemben az $N=10$ mintában a blokkok számottevően nagyobbak (25-50 μm), és morfológiájuk eutektikus kiválásokhoz hasonló, Ti-gazdag ($\text{Cu}_{57}\text{Zr}_7\text{Ti}_{35}$) és Ti-mentes ($\text{Cu}_{78}\text{Zr}_{19}\text{Ti}_3$) zónákból állnak.

Ezekén túlmenően a két erőteljesen deformált korongról készült transzmissziós röntgendiffraktogram sorozat összehasonlítása meglepő eredményre vezet (4.9-10. ábrák). Míg az $N=5$ csavarásnak kitett koronghoz tartozó sorozat a SEM-mel összhangban megerősíti egy ismert stabil hexagonális fázis (Cu_2ZrTi) megjelenését, addig a SEM felvételeken látott robosztus struktúrák ellenére az $N=10$ korong az átmérő mentén a diffraktogramokon homogénnek látszik. Azonban mindezen látszólagos ellentmondások a 3.3. fejezetben ismertetett termoplasztikus modell segítségével feloldhatóak.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

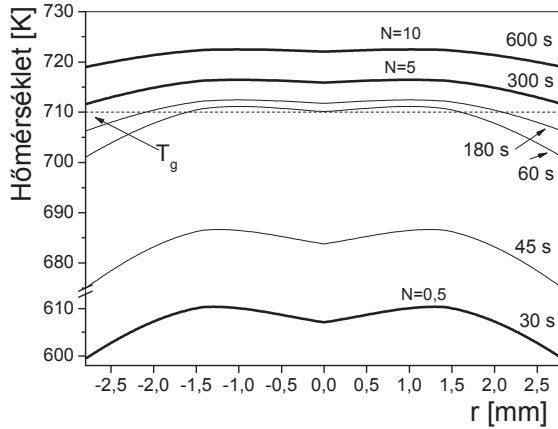
4.2.3.1. Hőmérsékletviszonyok a vizsgált minták HPT-deformációja során

A 3.8. egyenletet a tényleges anyagi ($T_g=710$ K, $\tau_r=1,04$ GPa) és mintaelőállítás paramétereivel (lásd 2.1.3. fejezet) numerikusan megoldva meghatározhatóak a deformációt jellemző hőmérsékletprofilok (4.18. ábra). A várakozásoknak megfelelően a görbék jellege a 3.3. fejezetben látottakéhoz hasonló. A minta közepén ($r=0$) minden időpillanatban megfigyelhető egy lokális minimum, míg a csavarási tengelytől távolodva a deformációs sebesség növekedésével a hőmérséklet mintegy $r \approx 1,3$ mm-ig növekszik, majd tovább távolodva a minta palástján történő nagyobb hődisszipáció miatt jelentős csökkenés következik be.

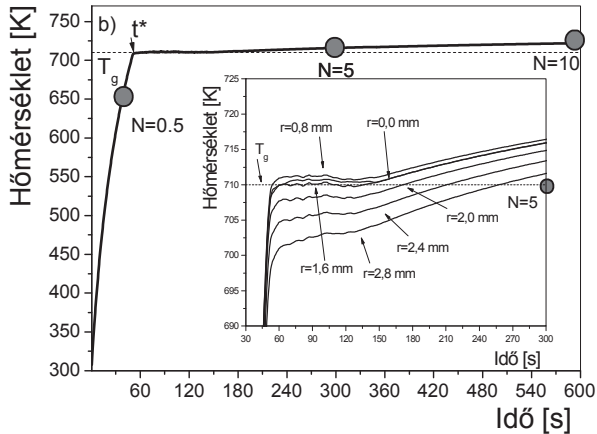
Az első minta esetében a deformáció végén, azaz $N=0,5$ fordulatot követően az egész minta hőmérséklete jelentősen T_g alatt maradt úgy, hogy a középső tartomány hőmérséklete mindössze mintegy 10 K-nel magasabb, mint a peremen. A nyírás további előrehaladtával a hőmérséklet az egész mintában folyamatosan növekszik, majd az üvegátalakulás elérését követően az átmérő menti profilok ellaposodnak. $N=10$ fordulatot követően a maximális (723 K) és a korong peremének hőmérséklete (719 K) között a különbség már csak csupán 4 K.

A korong középpontjának hőmérsékletfejlődése alapján látható, hogy az üvegátalakulást mintegy $t^* \sim 50$ s folytonos HPT-deformáció után érjük el, melyet követően a növekedés üteme drasztikusan lecsökken, ~ 720 K-en alakul ki egy közel egyensúlyi hőmérséklet (4.19 ábra). (Az ábrán kitöltött körök jelölik a kísérletileg megvizsgált mintákhoz tartozó maximális hőmérsékletű állapotokat.) Látható, hogy az $N=0,5$ fordulatot követően a hőmérséklet mintegy ~ 350 K-t emelkedett, de még az üvegátalakulási hőmérséklet alatt maradt. Ezzel szemben a nagyobb mértékű deformáció során ($N=5$) a korong hőmérséklete már meghaladja a T_g -t, míg a további deformáció ily módon egyre hosszabb ideig tartó, $T \geq T_g$ hőmérsékleten történő hőkezelést (is) jelent. A különböző r értékeknél felvett hőmérséklet-idő grafikonok (lásd a 4.19. ábra betétabráját) arra utalnak, hogy a minta peremén ($r \sim 2-2,8$ mm) az üvegátalakulás csak nem sokkal az $N=5$ fordulat befejeződése előtt történik meg.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



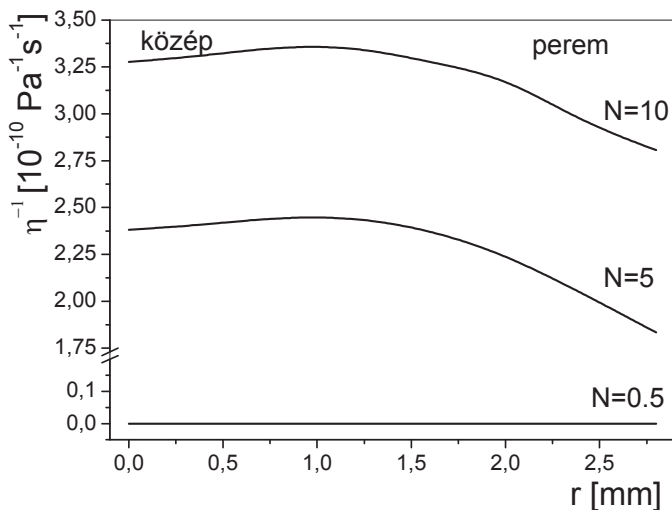
4.18. ábra: A 3.8. egyenlet alapján numerikusan meghatározott hőmérsékletprofilok a HPT-korongok átmérője mentén. A vastag görbék jelzik a kísérletileg vizsgált korongok végállapotait (N=0,5; 5; 10)



4.19. ábra: A hőmérsékletfejlődés a deformációs idő függvényében. t^* jelöli azt az időpillanatot, ahol a hőmérséklet eléri az üvegátalakulást (T_g). A kitöltött körök az N=0,5; 5 és 10 állapotokat jelölik. A betétábra mutatja, hogy T_g környékén a korong hőmérséklete a sugár mentén relatíve homogén.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

A numerikusan kiszámított hőmérsékletprofilok (4.18. ábra) alapján a Vogel-Fulcher formulát (lásd 1.4.4. fejezet 1.12. egyenlet) felhasználva a korong minden pontjában minden időpillanatban meghatározható a viszkozitás (η) is. A 4.20. ábrán az egyes HPT-deformációk végállapotában a sugár függvényében tüntették fel a viszkozitás inverzét (η^{-1}). Mivel ez a mennyiség erősen korrelál az atomi mobilitással [Busch 2000], ezért a görbék jól szemléltetik a különböző mintákban a lokális atomi mozgékonyaság különbségeit. Megállapítható, hogy az $N=0,5$ fordulat során a mobilitás gyakorlatilag nulla a másik két koronghoz képest mivel a hőmérséklet végig a T_g alatt marad. Az $N=5$ és az $N=10$ korongokban a végállapotban az η^{-1} értéke nagyságrendileg $10^{-10} \text{ Pa}^{-1} \text{ s}^{-1}$ mely azonban erőteljes sugárfüggéssel társul. Az η^{-1} értéke közel konstans a korongok belsejében (mintegy $r=0$ mm és $r \sim 1,5$ mm között), viszont meredeken csökken a minta palástjához közeledve.



4.20. ábra: A termoplasztikus számítások eredményeiből meghatározott viszkozitás inverzének (η^{-1}) változása a csavarási tengelytől mért távolság (r) függvényében.

Ezek a termoplasztikus modell numerikus megoldásából meghatározott eredmények jó alapot adnak a különböző mértékű HPT-deformációt követő mikroszerkezeti eltérések okainak megértéséhez. A minta hőmérsékletének függvényében egy hosszú HPT-deformáció két elkülönülő szakaszra bontható.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

1. szakasz ($T < T_g$):

Abban az intervallumban amíg a hőmérséklet T_g alatt marad, azaz mintegy $t^* \sim 50$ s-ig (így a teljes $N=0,5$ korong előállításakor, lásd 4.18-19. ábrák) a plasztikus deformáció nyírási sávokba koncentrálódik (lásd 1.4. fejezet), csupán lokálisan, kis térfogatokban alakul ki magas hőmérséklet. Így a felfűtött deformációs zónák környezetében számos nukleusz alakulhat ki az amorf mátrixban [Jiang 2006, Chen 2002, Kim 2002], melyek a csavarás síkjában részben összenöve alkotják azokat az elnyúlt kristályos sávok kötegeit, melyek a pásztázó elektronmikroszkópos képen láthatóak (4.6.b ábra). Ezen nanokristályok nukleálódása okozza a kiinduló állapothoz képesti jelentős entalpiacsökkenést is (lásd ΔH_{tot} változását a 4.17.c ábrán) [Jiang 2005].

2., szakasz ($T \geq T_g$):

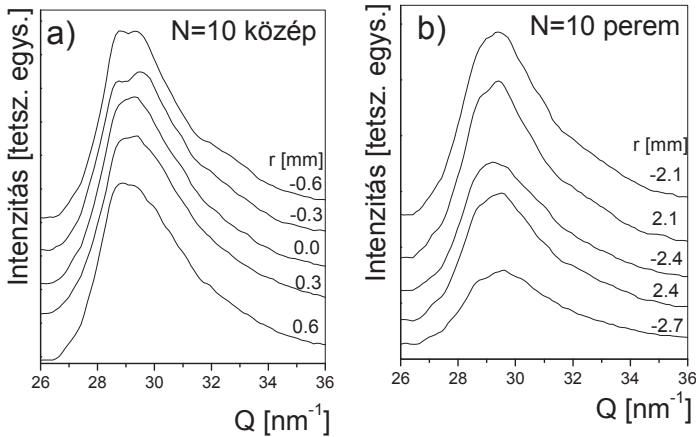
Azt követően azonban, hogy a minta hőmérséklete eléri T_g -t, megváltozik a deformáció módja (lásd 1.4.4. fejezet), a fémüveg homogén viszkózus folyadékként nyíródik [Schuh 2007, Angell 1995, Lewandowski 2006 B]. Ahogy a 4.18-4.19. ábrákon láthatjuk, ez történik az $N=5$ és $N=10$ minták csavarásának döntő része (~ 250 s és ~ 550 s) során. Ugyan az első ~ 50 s során ezekben a mintákban is számos csíra alakul ki, azonban a magasabb hőmérsékleten a rendszerben két versengő folyamat lesz jellemző, melyek együttes hatása okozza a kísérletileg megfigyelhető gradiens mikroszerkezet kialakulását. Az uralkodó magas hőmérséklet, alacsonyabb viszkozitás és nagyobb atomi mobilitás egyrészt növeli a diffúziós hosszt [Angell 1995, Busch 2000, Schuh 2007] segítve a nanokristályok nukleációját és növekedését, másrészt azonban a sugárral arányos sebességű nyírás – különösen a minta pereméhez közel – jelentősen gátolja azok növekedését [Mokshin 2008, Henits 2011]. Ennek következtében a nagyméretű kristályos blokkok kialakulására csak azokon a területeken van lehetőség, ahol magas a hőmérséklet, de ugyanakkor a deformáció sebessége nem túlságosan nagy. Ezek alapján érthető, hogy a kevésbé deformált csavarási tengelyhez közel eső illetve a minta külső, erősen csavart részeinek szerkezete miért fejlődik eltérően.

A középső területeken a nagy atomi mobilitás miatt a nukleuszok folyamatosan növekednek és nőnek össze azokkal a robusztus kristályos blokkokkal, amelyeket az $N=5$ korongról készült SEM BSE felvételeken láttunk (4.6.c ábra). A további deformáció (és így T_g fölötti hőkezelés) során ezek aztán szétesnek Ti-gazdag és Ti-mentes zónákra, melyek, az $N=10$ mintát jellemzi (4.6.e ábra). Mivel azonban a kapcsolódó diffraktogramokon Bragg-

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

csúcsok nem voltak megfigyelhetők (4.10. ábra), ezért feltételezhető, hogy a szétvált zónákban a koherens domén méret egyértelműen kisebb, mint az N=5 korongban lévő blokkokban. A 4.12. ábrán bemutatott eljárás segítségével előáll $I_{\text{korong}}^r - \alpha(r) \cdot I_{\text{szalag}}^r$ maradvány diffraktogramok (4.21 ábra) részletesebb vizsgálata alapján azonban további megállapításokat is tehetünk az N=10 mintában megfigyelt szétvált tartományokkal kapcsolatosan. Látható, hogy a maradvány diffraktogramokon a halót valójában részben erősen átlapoló, kiszélesedett kristályos csúcsok alkotják (ez különösen szembeötlő például a 4.21. ábra $r = -0,3$ mm-hez tartozó diffraktogramján).

A csavarási tengelytől távolabb az állandó nyírás és kisebb atomi mobilitás azonban nagymértékben gátolja a nukleuszok növekedését, így egy jelentősen homogénebb, az amorf mátrixban lényegesen kisebb méretű blokkokat tartalmazó mikroszerkezet jön létre (4.7-8. ábra). A transzmissziós elektronmikroszkóppal számos nanokristályos kiválás is megfigyelhető (4.14-15. ábrák), melyek röntgendiffrakció segítségével gyakorlatilag nem észlelhetők (4.9-10. és 4.21 ábrák).



4.21. ábra: Az N=10 korong **a)** közepét és **b)** peremét jellemző maradvány diffraktogramok ($I_{\text{korong}}^r - \alpha(r) \cdot I_{\text{szalag}}^r$)

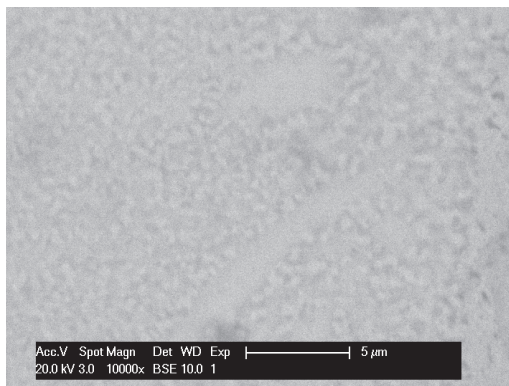
Szembeötlő továbbá, hogy a 4.17.c ábrán feltüntetett $\Delta H_{\text{tot}}/\Delta H_{\text{tot}}^{\text{amorf}}$ értékek jó közelítéssel megegyeznek a nagyintenzitású röntgensugárzás segítségével meghatározott Ψ értékekkel ami azt feltételezi, hogy a teljes hőleadás ($\Delta H_1 + \Delta H_2 = \Delta H_{\text{tot}}$) kizárólag az amorf-

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

kristályos átalakulással kapcsolatos [Jiang 2005]. Mi több, a Ψ értékében az átmérő mentén tapasztalt fluktuációk mértéke (melyeket a 4.17.c ábrán téglalapok jelölnek) összemérhető a $\Delta H_{\text{tot}}/\Delta H_{\text{tot}}^{\text{amorf}}$ hányados hibájával mind az N=5 mind az N=10 állapotokban. A két módszer segítségével meghatározott amorf hányadok közti csekély különbséget feltehetően az adja, hogy a $\Delta H_{\text{tot}}/\Delta H_{\text{tot}}^{\text{amorf}}$ értékét – elsősorban az N=10 korong esetében – megemeli a kivált nagyszámú nanokristály okozta felületi járulék.

A deformáció során kiváló kristályos fázis (Cu_2ZrTi) megegyezik az üvegátalakulási hőmérséklet fölé történő lineáris, és a T_g alatti izoterm hőkezelés során nukleálódó egyik intermetallikus fázissal (1.7.2. fejezet). Ez ismét csak alátámasztja a numerikus számítások eredményeit, nevezetesen, hogy a HPT-deformáció során a minta hőmérséklete csekély mértékben meghaladta a T_g -t. Ezt erősíti meg a DSC termogramokon tapasztalt egyre csökkenő endoterm járulék (4.16-17. ábrák) is. Ugyanakkor az egyre kisebb mértékben, de még megfigyelhető T_g arra utal, hogy a nagy kristályos blokkok körüli mátrix feltehetően túlnyomóan amorf szerkezetű.

Érdemes megjegyezni azt is, hogy a megfigyelt 5-40 nm-es nanokristályok (4.14. és 4.15. ábrák) mérete egybeesik az üvegátalakulási hőmérséklet közelében hőkezelt Cu-alapú fémüvegekben megjelenő krisztalitokat jellemző mérettartománnyal [Concustell 2004 A, Jiang 2003], mely szintén jól korrelál a modell alapján meghatározott hőmérsékletviszonyokkal.



4.22. ábra: 1000 K-en 60 percen keresztül hőkezelt kezdetben amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ szalag visszaszórt elektronmódban készült pásztázó elektronmikroszkópos képe

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

Láttuk, hogy a HPT-deformáció során a minta hőmérséklete mintegy egy perc után eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet és a csavarási tengelyhez közeli tartományaiban igen nagyméretű kristályos blokkok alakulnak ki. Ezért célszerű megvizsgálni, hogy az erőteljes nyírás nélkül, tisztán hőkezelés hatására kialakul-e hasonló mikroszerkezet. A 4.22. ábrán az amorf szalag pásztázó elektronmikroszkópos képe látható 1000 K-en történt 1 órás hőkezelés után, mely mind hőmérséklet (lásd 4.16 ábra), mind időtartam szempontjából jóval meghaladja a teljes átkristályosodáshoz szükséges mértéket (600 s) [Kasai 2004].

Szembeötlő, hogy a hőkezelt szalag ugyan inhomogén szerkezetű ezen a skálán – a koncentráció fluktuációk nagyságrendje mintegy 1-3 μm – azonban ez a karakterisztikus méret jelentősen kisebb, mint akár csak az $N=5$ fordulattal csavart korong A szektorában tapasztalt 15-40 μm -es blokkok mérete (4.6.c ábra). Ez a megfigyelés szintén megerősíti azt a korábbi következtetésünket, hogy a HPT-deformáció során a nyírás hatására jelentősen megnövekedett az atomi diffúziós hossz, és végeredményben ez tette lehetővé az $N=5$ és 10 fordulatot csavart korongok belsejében a nagyméretű blokkok kialakulását. Ez jól magyarázható a rendszer magas hőmérsékleten történő nyírófeszültség alatti viszkózus áramlásával az e fejezetben ismertetett módon.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

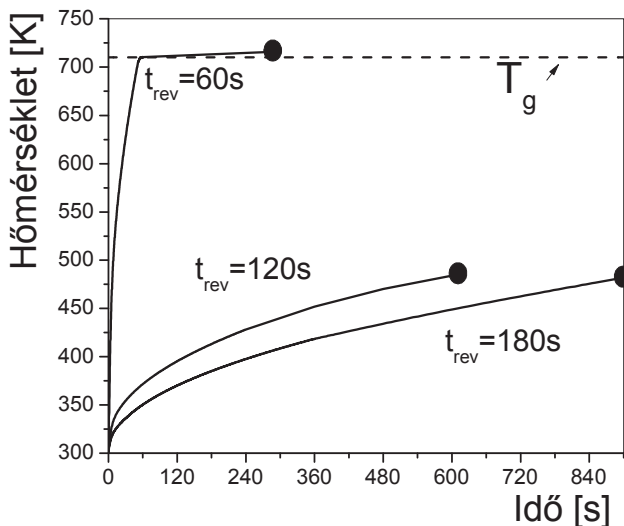
4.3. A nagynyomású csavarás t_{rev} periódusidejének hatása $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ ötvözet mikroszerkezetére [S7]

A 3. fejezetben ismertetett számítások alapján azt láttuk, hogy a nagynyomású csavarás deformációs paraméterei döntően befolyásolják a mintában kialakuló hőmérsékletviszonyokat. A numerikus modell eredményeinek további alátámasztásaként különböző periódusidővel ($t_{rev} = 180$ s és $t_{rev} = 120$ s) $N=5$ fordulatot deformált $Cu_{60}Zr_{30}Ti_{10}$ fémüveg korongokat is készítettünk. Ezekre ebben az alfejezetben #180, #120, míg az előző 4.2. részben vizsgált $N=5$ korongra #60 jelű mintaként hivatkozunk. A következőkben bemutatjuk az egyes korongokban a hőmérséklet numerikus számítások alapján meghatározott időfejlődését, majd a deformáció hatására kialakult mikroszerkezetet értelmezzük a modell eredményei alapján.

4.3.1. Numerikus eredmények

A numerikus modell ellenőrzésére szolgáló minták paramétereit úgy választottuk meg, hogy a 3.17. ábrán feltüntetett „térkép” eltérő tartományaiba essenek. A korábban részletezett #60 mintával szemben a lassabban csavart #120 és a #180 mintákat deformálva az üvegátalakulás nem következik be, mindkét esetben mintegy 180 K hőmérséklet-emelkedés adódik a végállapotig (lásd 4.23. ábra). Ezek alapján feltételezhető, hogy a deformáció periódusidejének növekedése eltérő mikroszerkezetre vezet, és mivel a hőmérséklet jelentősen alacsonyabb a két lassabban deformált esetben, ezért ezekben kevésbé domináns kristályosodás várható.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

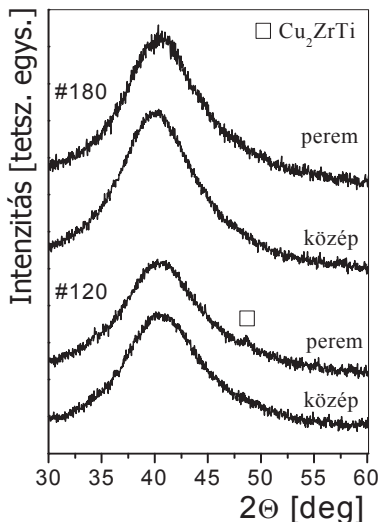


4.23. ábra: A hőmérséklet a deformációs idő függvényében a különböző periódusidővel csavart minták esetén.

4.3.2. Kísérleti eredmények

A különböző t_{rev} periódusidővel csavart minták közepét és peremét ezúttal is elkülönítve vizsgáltuk, hogy a sugárfüggő deformáció mértékének hatását itt is nyomon követhessük. A leglassabban deformált #180 mintának mind a peremén, mind a közepén készült röntgendiffraktogramot kizárólag a, $\sim 40,5^\circ$ -ra centrált amorf haló dominálja (4.24. ábra), mely lényegében megegyezik az tisztán amorf szalag diffraktogramját jellemző halóval, amelyet az 1.7.2. fejezetben is láttunk. A nagy plasztikus deformáció hatására már a #120 minta pereméről készült diffraktogramon megjelenik néhány kis intenzitású Bragg-csúcs. A legnagyobb csavarási sebességgel deformálva korábban láttuk (4.10. ábra), hogy a korong közepén számos, az ismert hexagonális Cu_2ZrTi ($a = 0,505 \text{ nm}$, $c = 0,82 \text{ nm}$) fázishoz (lásd 1.3. táblázat) tartozó csúcs jelenik meg.

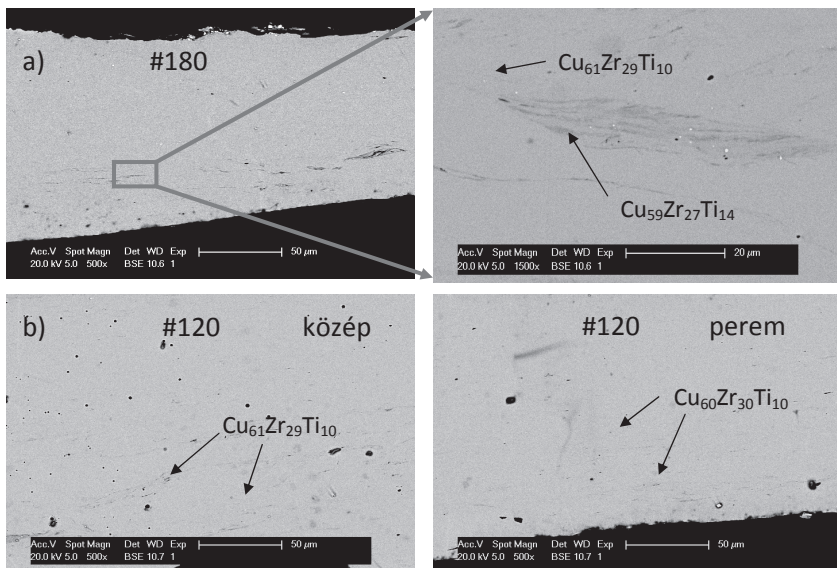
4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



4.24. ábra: A különböző periódusidővel csavart korongok középső részén illetve peremén készült röntgendiffraktogramok..

Az eltérő csavarási sebességgel előállított korongok mikroszerkezete között tapasztalt különbségek jól megfigyelhetők a pásztázó elektronmikroszkóppal visszaszórt elektron módban készült felvételeken is (4.25. ábra). A korábbiakkal összhangban a #180 minta morfológiája nem mutat deformációfüggést, az egész korongra az amorf mátrixban ($\text{Cu}_{61}\text{Zr}_{29}\text{Ti}_{10}$) elszórt sötétszürke igen elnyúlt, 20-40 μm hosszúságú, titánban enyhén feldúsult ($\text{Cu}_{59}\text{Zr}_{27}\text{Ti}_{14}$) blokkok kötegei jellemzők (lásd 4.25.a ábra) – akárcsak a 4.2.2. fejezet $N=0,5$ korongjára. Ezzel szemben a $t_{\text{rev}}=120$ s periódusidővel csavart minta mikroszerkezete mutat bizonyos fokú deformációfüggést (4.25.b ábra), a középső tartományban 10-30 μm hosszúságú elnyúlt blokkok láthatók, míg a csavarási tengelytől távolodva jóval kisebbek ($\sim 5 \mu\text{m}$). Ennek a trendnek felel meg a korábban részletesen elemzett, legnagyobb deformációs sebességgel csavart #60 minta szerkezete (4.6.c ábra) is.

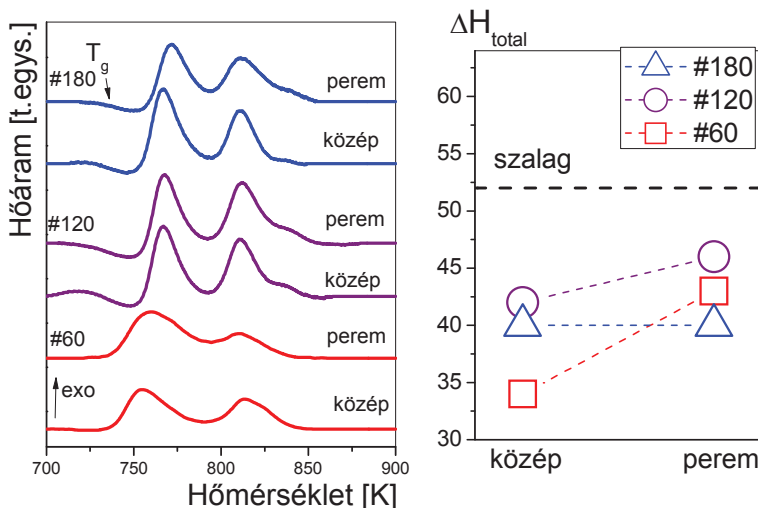
4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



4.25. ábra: Viasszóró elektron módban pásztázó elektronmikroszkóppal készült képek **a)** a $t_{\text{rev}}=180$ s **b)** $t_{\text{rev}}=120$ s periódusidővel csavart korong keresztmetszetén

A deformációs sebesség növekedésével a különböző korongok termikus viselkedésében is jelentős különbségek figyelhetők meg. Ellentétben a legnagyobb deformációs sebességgel előállított mintával (#60 lásd 4.16. ábra) a #180 és #120 korongok kristályosodási karakterisztikája nagymértékben hasonló a deformálatlan amorf szalagéhoz (4.26.a ábra), noha az üvegátalakulás és az azt követő relaxáció (T_g és ΔH_0) mindkét korong esetében némileg gyengébbé válik a perem részen.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



4.26. ábra: a) A különböző periódusidővel csavart korongok középső részéhez illetve a pereméhez tartozó DSC-görbék.

b) A DSC-görbékől meghatározott átalakulási entalpiaértékek

A leglassabban deformált #180 mintában a leadott teljes entalpia mennyisége ($\Delta H_{TOT} = \Delta H_1 + \Delta H_2$), a röntgenprofilokhoz hasonlóan független a deformáció mértékétől (a csavarási tengelyhez közel és távol is azonos): a ΔH_{TOT} mintegy 25%-os csökkenése figyelhető meg (lásd 4.26.b ábra). Ugyanakkor a #120 és #60 minták belső részein rendre a ΔH_{TOT} mintegy 20%-os illetve 35%-os csökkenése, míg a csavarási tengelytől távol az erősebben deformált tartományokban ehhez képest 10%-os illetve 25%-os növekedés tapasztalható.

4.3.3. A mikroszerkezet értelmezése a numerikus számítások eredményeinek tükrében

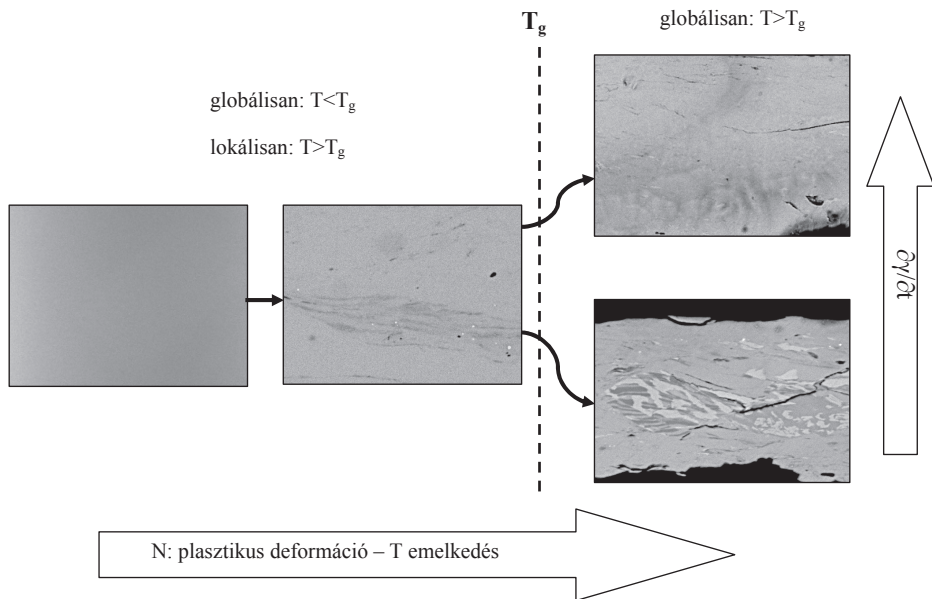
A minták mikroszerkezete közti különbségek jól értelmezhetők a 4.23. ábrán látható számított hőmérsékletgörbék segítségével. Látható, hogy a modell alapján a #180 és #120 korongok hőmérséklete mintegy 180 K-nel, 480 K-re emelkedett, azaz az $N=0,5$ mintához

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

hasonlóan (lásd 4.2. fejezet) a teljes HPT-deformáció alatt meg sem közelítette az üvegátalakulási hőmérsékletet. Ezért ezekben a mintákban a mikroszerkezet értelmezése is hasonló az $N=0,5$ koronghoz. A T_g -hez képest alacsony hőmérséklet következtében a csavarás során az 1.4. fejezetben bemutatottaknak megfelelően lokalizálódott a deformáció és így lokálisan igen magas hőmérsékletű nyírási sávok alakultak ki [Lewandowski 2006 A, Schuh 2007]. Ezen sávok környezetében a HPT folyamata során nagyszámú nanokristályos csíra formálódhatott, ahogy arra korábban az 1.4.3. fejezetben példát mutattunk [Chen 2002, Jiang 2006]. Ezek a csírák részben összenőhettek, a nyírás síkjában elnyúlt kristályos lemezek kötegeit alkotva. Ilyen lemezek láthatók a nyírás síkjára merőlegesen készült SEM felvételeken például a 4.25. ábrán. A maximális deformációs sebesség, ebből következően a forgástengelyhez közeli, illetve a peremen lévő tartományok közötti dy/dt különbség a #180 minta esetében a legkisebb. Feltehetően ez az oka, hogy a korong átmérője mentén a deformáció mértékétől gyakorlatilag független, homogén mikroszerkezetet tapasztaltunk mind a röntgendiffraktogramokon, mind a SEM felvételeken. Ezzel szemben a $t_{rev}=120$ s periódusidővel való csavaráskor a nagyobb deformációs ráta – elsősorban a korong csavarási tengelytől távoli részein – kis mértékben korlátozza a nanokristályos csírák összenövését [Mokshin]. Ennek jeleit tapasztaltuk a SEM felvételeken, és az ily módon kialakult nagyszámú nanokristály többlet felületi energiája okozhatja a növekedést a kaloriméterben meghatározott ΔH_{TOT} -ban (4.26.b ábra) [Lu 1996].

A #60 minta deformációja során a hőmérséklet viszonylag rövid idő (~55 s) alatt eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet, majd a hőmérsékletnövekedés üteme drasztikusan lelassul, 715 K körül stabilizálódik. Mivel a T_g fölött más deformáció mechanizmus – homogén viszkózus folyás – jellemzi a fémüvegeket (lásd 1.4.4. fejezet), így ez alapján a teljes HPT-folyamat két fázisra bontható. Ezt a 4.2. fejezetben részletesen tárgyaltuk, ezért erre itt nem térünk ki nagyobb terjedelemben. Lezárásként a nagynyomású csavarás során történő folyamatokat a 4.27. ábrán látható blokkdiagramon foglaltuk össze.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján



4.27. ábra: A nagynyomású csavarás során történő folyamatokat összefoglaló blokkdiagram

A 4. fejezetben tehát megmutattuk, hogy különböző paraméterekkel végzett nagynyomású csavarás hatására kialakuló eltérő mikroszerkezetek eredete jól magyarázható a 3. fejezetben ismertetett termoplasztikus modell eredményeivel. Láttuk, hogy a nagynyomású csavarással előállított amorf korongok végső mikroszerkezetére döntő befolyással bír a deformáció során megnövekedő hőmérséklet, melynek nagyságát mind a csavarás időtartama, mind a sebessége jelentősen befolyásolja.

4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján

Hivatkozások

- Angell C.A: *Science*, **267**, 1924 (1995)
- Boucharat N, Hebert R, Rösner H, Valiev R, Wilde G: *Scripta Mat.* **53**, 823 (2005)
- Busch R: *JOM* **52**, 39 (2000)
- Chen H, He Y, Shiflet G.J, Poon S.J: *Nature* **367**, 541 (1994)
- Concustell A, Révész Á, Suriñach S, Varga L.K, Heunen G, Baró M.D: *J. Mater. Res.* **19**, 505 (2004) **A**
- Henits P, Révész Á, Varga L.K, Kovács Zs: *Intermetallics* **19**, 267 (2011)
- Hono K, Zhang Y, Tsai A.P, Inoue A, Sakurai T: *Scr. Metall Mater.* **32**, 191 (1995)
- Jiang J.Z, Kato H, Ohsuna T, Saida J, Inoue A, Saksl K, Franz H, Stahl K: *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3299 (2003)
- Jiang W.H, Atzmon M: *Scripta Mater.* **54**, 333 (2006)
- Kasai M, Matsubara E, Saida J, Nakayama M., Uematsu K, Zhang T, Inoue A: *Mater. Sci. Eng. A* **375-377**, 744 (2004)
- Kim J-J, Choi Y, Suresh S, Argon A.S: *Science* **295**, 654 (2002)
- Kim J-J, Choi Y, Suresh S, Argon A.S: *Science* **295**, 654 (2002)
- Lee J-C, Park K-W, Kim K-H, Fleury E, Lee B-L, Wakeda M, Shibutani Y: *J. Mater. Res.* **22**, 3087 (2007)
- Lewandowski J.J, Shazly M, Nouri A.S: *Scripta Mater.* **54**, 337 (2006) **B**
- Lu, K: *Mater. Sci. Eng. R* **16** 161 (1996)
- Mokshin A.V, Barrat J-L: *Phys. Rev. E* **77**, 021505 (2008)
- Phys. Letters* **83**, 081913 (2005).
- Schuh C.A, Hufnagel T.C, Ramamurty U: *Acta Mater.* **55**, 4067 (2007)
- Zs. Kovács, P. Henits, A.P. Zhilyaev, Á. Révész: *Scripta Mater.* **54**, 1733 (2006)

Tézispontok

1. Gyorshűtött fémüveg mintákban nagy képlékeny deformáció hatására létrejövő mikroszerkezeti változásokat, valamint a deformációs mód szempontjából releváns hőmérsékletviszonyokat vizsgáltuk. Ennek keretében közelítő számításokat végeztünk a plasztikus munka hatására létrejövő hőmérsékletemelkedés becslésére az egyik legelterjedtebben vizsgált fémüveg (Vitreloy), mint modellanyag nagynyomású csavarása esetén. A hővezetési egyenleten alapuló egydimenziós numerikus számítások segítségével meghatároztuk a kialakuló hőmérséklet-profilokat mind a korong alakú minták átmérője mentén, mind a lapjukra merőlegesen. A szimulációhoz tipikus mintaelőállítási paramétereket választva megállapítottuk, hogy a mintában jelentős hőmérsékletemelkedés következhet be. Ebből kifolyólag a fémüveg korong hőmérséklete a deformáció időtartamánál jelentősen rövidebb idő alatt elérheti az üvegátalakulási hőmérsékletet. Ezek alapján felírtunk egy, a jelentős hődisszipációt is figyelembe vevő szemi-analitikus kifejezést ezen kritikus deformációs idő kiszámítására. [S4, S5]

2. Az egydimenziós számítások továbbfejlesztéseként létrehoztunk egy, a nagynyomású csavarás során uralkodó hőmérsékletviszonyokat realiztikusan leíró kvázi-háromdimenziós hengerszimmetrikus modellt. Ennek segítségével megállapítottuk, hogy létezik olyan, a kísérletekben alkalmazott paramétertartomány (a deformált korong vastagsága és a csavarás periódusidejének tekintetében), amelyek esetén a deformáció során a fémüveg minták hőmérséklete eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet. Numerikus számítások sorozata alapján megállapítottuk, hogy a hőmérsékletemelkedés mértékét elsősorban a fenti deformációs paraméterek határozzák meg, míg a fémüveg konkrét összetétele, így anyagi paraméterei e tekintetben másodlagosak. Azt találtuk, hogy vékony minták, illetve gyors deformáció esetén a hőmérséklet eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet, míg vastag minták, illetve lassú deformáció esetén alatta marad. A szimulációk eredményeit egy paramétertérképen foglaltuk össze. [S6, S8]

3. Szinkrotronnál végzett in-situ, illetve hagyományos röntgendiffrakciós mérések alapján megmutattuk, hogy az amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ fémüveg ötvözetek nagy plasztikus deformációja során lezajló mikroszerkezeti folyamatok jelentősen eltérnek a tiszta hőkezelés során megfigyelhetőektől. Míg a fémüveg lineáris felfűtése során előbb $\text{Cu}_{51}\text{Zr}_{14}$, majd magasabb hőmérsékleten Cu_2ZrTi fázis nukleálódik, addig a nagynyomású csavarással deformált mintában kizárólag az utóbbi jelenik meg. Ennek oka az, hogy a tiszta hőkezelés során a kristálynövekedéshez szükséges atomi mozgásokat a termikusan aktivált diffúzió biztosítja, amely esetén a nanokristályok körül kialakuló „kiürült zóna” korlátozza egy adott összetételű nanokristály méretét. Ezzel szemben a nagynyomású csavarás magas hőmérsékletű szakasza során a fémüveg viszkózus folyadék állapotban külső nyíró feszültség hatása alatt van, így az atomok diffúziós úthossza jelentősen megnövekedhet, amely lehetővé teszi az eltérő kristályosodási szekvencia megvalósulását. [S1, S2, S3, S4]

4. A termoplasztikus modell kísérletekkel történő alátámasztása céljából $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ fémüveg ötvözetből különböző deformációs paraméterekkel történő nagynyomású csavarással előállított mintasorozatok mikroszerkezetét szinkrotronos és hagyományos röntgendiffrakció, valamint pásztázó és transzmissziós elektronmikroszkópia segítségével vizsgáltuk.

A) Megállapítottuk, hogy a szalagdarabkákból már fél fordulat hatására egy kompakt, homogén szerkezetű korong jön létre. Nagyobb deformáció hatására a korongok morfológiája drasztikusan megváltozik, és igen erős sugár menti deformációfüggés figyelhető meg. A csavarási tengelyhez legközelebbi tartományban nagyméretű, a tisztán termikus hatásra megjelenő krisztalitoknál mintegy húszszor nagyobb, kristályos Cu_2ZrTi fázisból álló erősen deformált blokkok találhatók, melyek a további deformáció hatására Ti-gazdag illetve csaknem Ti-mentes tartományokra esnek szét. Az erősebben deformált külső tartományokban ezen blokkok mérete csökken, a peremhez közel a morfológia mikrométeres skálán csaknem homogén. Transzmissziós elektronmikroszkóppal végzett vizsgálatok azonban megmutatták, hogy ezek az erősen deformált mintarészek nagyszámú nanokristályt tartalmaznak.

A szimulációk alapján kijelenthetjük, hogy ezen kísérletekben a csavarás már egy fordulatot követően az üvegátalakulási hőmérsékletet felett zajlott, így a rendszer viszkózus folyadék állapotban nagymértékű nyírási deformációnak volt kitéve. Ennek következtében a rendszerben

két versengő folyamat zajlott: egyrészt az atomok diffúziós úthossza a nyírás nélküli hőkezeléshez viszonyítva jelentősen megnőtt, segítve a nanokristályok nukleációját, másrészt a nagymértékű, sugárral arányos nyírás jelentősen gátolta azok növekedését. Így jöhettek létre a csavarási tengelyhez közeli tartományokban a robosztus kristályos blokkok, majd zajlott le azokban a koncentráció szerinti szétválás, míg a peremhez közel a nyírás kristálynövekedést gátló hatása vált dominánssá, és ez vezetett a homogénebb mikroszerkezet kialakulásához. [S9]

B) A nagynyomású csavarás periódusidejét változtatva szimulációk alapján meghatároztuk azt a periódusidő tartományt, amelyben a minták hőmérséklete nem éri el az üvegátalakulási hőmérsékletet. Ebben a tartományban végzett kísérletek hatására az amorf mátrixban kis térfogati hányadban elnyúlt, kristályos lemezkötegek alakulnak ki ellentétben a korábbi esettel. Ezek a kristályos kötegek az üvegátalakulási hőmérséklet alatt képlékeny módon alakított üvegekre jellemző magas hőmérsékletű deformációs sávok jelenlétére utalnak, feltehetően azok mentén alakultak ki.

A fentiek alapján kijelenthetjük, hogy nagynyomású csavarással eltérő mértékben illetve eltérő periódusidővel deformált fémüveg minták mikroszerkezete és termikus viselkedése a termoplasztikus modell eredményeivel összhangban jól magyarázhatók. [S7]

Publikációs jegyzék

A doktori dolgozat témájához kapcsolódó publikációk

S1 Á. Révész, **S. Hóbor**, P.J. Szabó, A. P. Zhilyaev és Zs. Kovács:

“Deformation induced crystallization in an amorphous $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ alloy by high pressure torsion”

Mater. Sci. Eng A 460–461 (**2007**) 459–463

S2 **S. Hóbor**, Á. Révész, A. P. Zhilyaev és Zs. Kovács:

“Different nanocrystallization sequence during high pressure torsion and thermal treatments of amorphous $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ alloy”

Reviews on Advanced Materials Science. 18 (**2008**) 593-596

S3 Zs. Kovács, P. Henits, **S. Hóbor** and Á. Révész:

“Nanocrystallization Process in Amorphous Alloys during Severe Plastic Deformation and Thermal Treatments”

Reviews on Advanced Materials Science. 18 (**2008**) 590-592

S4 **S. Hóbor**, Á. Révész, P. J. Szabó, A. P. Zhilyaev, V. Kovács Kis, J.L. Lábár és Zs. Kovács:

“High pressure torsion of amorphous $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ alloy”

J. Appl. Phys 104, (**2008**) 033525

S5 **S. Hóbor**, Zs. Kovács és Á. Révész:

“Estimation of heat production during high pressure torsion of Cu-based metallic glass”

J. Alloys and Comp. 495, (**2010**) 352-355

S6 **S. Hóbor**, Zs. Kovács és Á. Révész

“Macroscopic thermoplastic model applied to the high pressure torsion of metallic glasses”

J. Appl. Phys. 106, (**2009**) 023531

S7 S. Hóbor Zs. Kovács, A. P. Zhilyaev, L. K. Varga, P. J. Szabó és Á. Révész:

“High pressure torsion of Cu-based metallic glasses”

IOP Science, Conference Series, 240 (2010) 012153

S8 N. Van Steenberge, S. Hóbor, S. Surinach, A. Zhilyaev, F. Houdellier, F. Mompiau, M.D. Baro, A Révész és J. Sort:

“Effects of severe plastic deformation on the structure and thermo-mechanical properties of $Zr_{35}Cu_{30}Al_{10}Ni_5$ bulk metallic glass”

J. Alloys and Comp. 500, (2010) 61-67

S9 S. Hóbor, Zs. Kovács és Á. Révész:

„High pressure torsion of Cu-based metallic glass with different ultimate deformation”

J. Alloys and Comp. 509 (2011) 8641-8648

A tézisek alapjául szolgáló publikációkra kapott független hivatkozások száma: 16

A doktori dolgozat témájához nem kapcsolódó publikáció

S10 Á. Révész, Zs. Kovács, P. J. Szabó, E. Schafler, L.K. Varga, S. Hóbor: *High pressure torsion of binary $Cu_{64.5}Zr_{35.5}$ alloy, Physica Status Solidi A.* 207 (2010) 1185-1189

Hallgatóként korábban végzett munkám alapján megjelent publikációk

S11 Zs. Kovács, S. Hóbor, P. J. Szabó, J. Lendvai, A. P. Zhilyaev és Á. Révész: *“Radial dependence of the microstructure in a HPT Cu-Zr-Ti disc” Mater. Sci. Eng A* 449–451 (2007) 1139–1142

S12 Á. Révész, S. Hóbor, J. L. Lábár, A. P. Zhilyaev és Zs. Kovács: *“Partial amorphization of a Cu-Zr-Ti alloy by high pressure torsion” J. Appl. Phys* 100, (2006) 103522

S13 Á. Révész, P. Henits, S. Hóbor, Zs. Kovács: *“Thermal stability, microstructure and mechanical behaviour around the glass transition temperature of a $Cu_{60}Zr_{22}Ti_{18}$ amorphous alloy” J. of Metastable and Nanocrystalline Materials,* 24-25, (2005) 495-498

Köszönetnyilvánítás

Ezúton szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Kovács Zsoltnak és Dr. Révész Ádámnak a Ph.D. tanulmányaim során nyújtott iránymutatásukat és szakmai támogatásukat, valamint az értekezés elkészítésében nyújtott segítségüket.

Köszönöm Dr. Lendvai Jánosnak a doktorandusz koromban tartott konzultációkat, melyek több alkalommal is kilendítettek megrekednek látszó munkákat

Köszönet Dr. Varga Lajos Károlynak az amorf minták előállításáért.

Az amorf minták deformálásában Dr. Erhard Shaffler (Ausztria) és Dr. Alexander P. Zhyliaev (Oroszország) nyújtott nélkülözhetetlen segítséget, köszönet érte.

Hálával tartozom Ö. Kovács Alajosnak, akinek önzetlen segítsége nélkül számos kalorimetriás mérés nem készülhetett volna el.

Köszönetet mondok Dr. Szabó Péter Jánosnak a pásztázó elektronmikroszkópos felvételek elkészítéséért.

Továbbá köszönöm Dr. Kovácsné Dr. Kis Viktóriának és Dr. Lábár Jánosnak az elektronmikroszkópos képek elkészítésében és kiértékelésében nyújtott segítségüket.

Végül, de nem utolsó sorban szeretnék köszönetet mondani szüleimnek, testvéremnek a folyamatos támogatásukért és biztatásukért, valamint feleségemnek, Timinek, a türelméért és lelkesítésért.

Összefoglalás

Nagynyomású csavarással deformált réz alapú amorf ötvözetek vizsgálata

A metastabil rendszerek közé tartozó fémüvegek, azaz az amorf szerkezetű, így hosszú távú renddel nem rendelkező fémötvözetek viselkedése speciális szerkezetük miatt jelentősen eltér a hasonló összetételű kristályos ötvözetekétől. Alkalmazhatóságukat azonban erősen behatárolja, hogy szobahőmérsékletű képlékeny deformáció során szerkezetük nem homogén módon, hanem úgynevezett nyírási sávokba koncentrálódva deformálódik.

A doktori munka során nagynyomású csavarás módszerével deformáltunk különböző réz alapú fémüvegeket. Erre a technikára az irodalomban szobahőmérsékletűként tekintenek, azonban fémüvegekre alkalmazva ez nem minden esetben helytálló közelítés, noha esetükben a hőmérséklet-emelkedésnek különösen nagy jelentősége van. Ezért felállítottunk egy hővezetésen alapuló kvázi-háromdimenziós modellt, melynek numerikus megoldása segítségével meghatározható a hővé alakuló plasztikus munka okozta hőmérséklet-növekedés és annak eloszlása a mintában. Azt találtuk, hogy vékony minták, illetve gyors deformáció esetén a hőmérséklet eléri az üvegátalakulási hőmérsékletet, a rendszer viszkózus folyadékként nyíródik, míg vastag minták, illetve lassú deformáció esetén alatta marad. A szimulációk eredményeit egy paramétertérképen foglaltuk össze.

A modell kísérletekkel történő alátámasztása céljából a fémüveg ötvözetből különböző deformációs paraméterekkel történő nagynyomású csavarással előállított mintasorozatok mikroszerkezetét vizsgáltuk. Megállapítottuk, hogy azon minták morfológiája, amelyek hőmérséklete a szimulációk alapján nem haladta meg az üvegátalakulási hőmérsékletet homogén. Ezzel szemben azokat, amelyekben a hőmérséklet elérte az üvegátalakulást, a deformáció mértékétől (a sugártól) függő mikroszerkezet jellemzi: a csavarási tengelyhez legközelebbi tartományban nagymértetű, erősen deformált, kristályos blokkok találhatók. Az erősebben deformált külső tartományokban ezen blokkok mérete csökken, a peremhez közel a morfológia mikrométeres skálán csaknem homogén. E karakterisztika jól magyarázható a szimulációk eredményével, az üvegátalakulási hőmérséklet fölött a rendszer viszkózus folyadék állapotban nagymértetű nyírási deformációnak volt kitéve, így két versengő folyamat zajlott: egyrészt az atomok diffúziós úthossza a nyírás nélküli hőkezeléshez viszonyítva jelentősen megnőtt, segítve a nanokristályok nukleációját és növekedését, másrészt a nagymértetű, sugárral arányos nyírás jelentősen gátolta azok növekedését.

Summary

Cu-based amorphous alloys deformed by high pressure torsion

Due to their special structure, metallic glasses – metastable, amorphous, metal based alloys without long-range order – behave significantly different, in comparison with their crystalline counterparts of similar composition. However, possible applications of these glasses are considerably limited by their inhomogeneous room temperature deformation, i.e., the formation of the so-called shear bands.

During my doctoral work, deformation of different Cu-based metallic glasses has been performed by high pressure torsion. This deformation method is generally considered as a room temperature deformation technique in the literature; however, this assumption is not always accurate regarding metallic glasses. Noteworthy that the temperature raise, especially in case of amorphous metals, might be dominantly important. Therefore, a quasi-three dimensional model based on the heat conduction equation has been proposed, that enables the estimation of the temperature evolution in the sample, generated by the plastic work converted into thermoplastic heating. In case of thin samples and short revolution times it was found that the glass transition temperature is reached in the sample. As a result the deformation mode of the system is changed to homogenous viscous flow. On contrary, in case of thick samples or slow rotation the glass transition temperature is not reached. The results of the numerical simulations have been summarized in a parameter-map.

In order to validate the model with experimental results, the microstructural changes in metallic glass sample series with different high pressure torsion process parameters have been investigated. We have found that the morphology of those samples, in which the temperature does not exceed the glass transition according to the simulations, is homogeneous. On contrary, the samples in which the temperature reaches the glass transition are characterized by deformation dependent microstructure: large, heavily deformed crystalline blocks were found close to the rotation axis. In the more deformed outer region of the samples, the size of these blocks decreased and the microstructure is almost homogenous on micrometer-length scale. These characteristics can adequately be interpreted based on the results of the simulations. Above the glass transition temperature, heavy shearing of the glass system yields to viscous flow, therefore two competing processes co-exist: on one hand, the diffusion length of the atoms grows significantly compared to the plain annealing, supporting the nucleation and growth of nuclei, on the other hand heavy, radial dependent shearing limits growth of the nanocrystals considerably.

Tartalomjegyzék

1. Fémüvegek és tulajdonságai	4
Bevezetés	5
1.1. Fémüvegek fogalma, az üvegátalakulási hőmérséklet	5
1.2. A fémüvegek termikus tulajdonságai	7
1.2.1. Nukleáció és kristálynövekedés	7
1.2.2. Termikus paraméterek - átkristályosodás	9
1.2.3. Üvegtérfogat paraméterek, üvegtérfogat hajlam	11
1.3. A fémüvegek szerkezete	15
1.3.1. Rövid távú rend, szerkezeti modellek	15
1.3.2. A szabadtérfogat modell	20
1.4. Fémüvegek deformációja	22
1.4.1. Lokalizáció, a deformációs sávok kialakulása és deformációs lágyulás	22
1.4.2. Nyírási zónák	25
1.4.3. Hőmérsékletemelkedés és nukleáció a nyírási sávok környezetében	26
1.4.4. Deformáció az üvegátalakulási hőmérséklet közelében	30
1.5. Fémüvegek előállítása	33
1.5.1. Gyorshűtés	33
1.5.2. Szilárdfázisú amorfizáció	34
1.6. Fémüvegek mechanikai tulajdonságai és lehetséges felhasználása	39
1.7. Gyorshűtött, Cu-alapú amorf ötvözetek	41
1.7.1. Üvegtérfogat a Cu-Zr rendszerben	42
1.7.2. A Cu-Zr-Ti amorf ötvözetek mikroszerkezete és kristályosodása	46
Hivatkozások	49
2. Mintaelőállítás és mérési technikák	53
2.1. Mintaelőállítás	54
2.1.1. Nagynyomású csavarás	54
2.1.2. Amorfi szalag előállítása	56
2.1.3. Amorfi Cu-Zr-Ti ötvözetek deformációja nagynyomású csavarással	56
2.2. Mikroszerkezeti vizsgálatok	58
2.2.1. Röntgendiffrakció	58
2.2.2. Páztázó elektronmikroszkópia	60
2.2.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia	61
Mintaelőállítás a TEM-felvételekhez:	62
2.2.4. Szinkrotron	62
2.3. Termikus vizsgálatok	64
2.3.1. Dinamikus kalorimetria	64
2.3.2. A DSC működési elve	64
Hivatkozások	66
3. Fémüvegek nagynyomású csavarásának makroszkopikus termoplasztikus modellje [S3, S4, S5]	68

Bevezetés	69
3.1. Hőmérsékletviszonyok nagynyomású csavarás során	69
3.1.1. A hővezetési egyenlet	69
3.1.2. A számítások során használt anyagi paraméterek	72
3.2. A hővezetési egyenlet numerikus megoldása egydimenziós modellben	73
3.2.1. A sugárfüggés vizsgálata adiabatikus esetben	73
3.2.2. A z-iránytól való függés vizsgálata	75
3.3. A hővezetési egyenlet kvázi-háromdimenziós megoldása	80
3.3.1. Hőmérsékletviszonyok egy tipikus HPT-deformáció során	81
3.3.2. A HPT-deformáció paramétereinek általános szerepe a minta hőmérséklet-viszonyaira	84
3.4. Az alakítási lágyulás mértékét megadó κ paraméter meghatározása	91
Hivatkozások	94
4. Nagynyomású csavarással deformált amorf Cu-Zr-Ti ötvözetek kísérleti vizsgálata és azok értelmezése a termoplasztikus modell alapján [S1, S2, S3, S6, S7]	95
Bevezetés	96
4.1. Mikroszerkezeti változások amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{20}\text{Ti}_{20}$ ötvözetben nagynyomású csavarás hatására [S1, S2]	97
4.1.1. A mikroszerkezet deformációfüggése	97
4.1.2. A termikus paraméterek deformációfüggése	98
4.1.3. Összehasonlítás a termikusan indukált nukleációval	100
4.2. Amorf $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ ötvözet deformációja nagynyomású csavarással - A deformáció mértékének hatása a mikroszerkezetre [S3, S7]	102
4.2.1. A mikroszerkezet vizsgálata	102
4.2.1.1. Röntgendiffrakció és pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatok	102
4.2.1.2. Nagyintenzitású röntgensugárzás segítségével transzmisszióban készített vizsgálatok	107
4.2.1.3. Transzmissziós elektronmikroszkópia	112
4.2.2. Termikus tulajdonságok	114
4.2.3. A kísérleti eredmények értelmezése, a deformáció hőmérsékletének szerepe, összehasonlítás a termikusan indukált nukleációval	117
4.2.3.1. Hőmérsékletviszonyok a vizsgált minták HPT-deformációja során	118
4.3. A nagynyomású csavarás t_{rev} periódusidejének hatása $\text{Cu}_{60}\text{Zr}_{30}\text{Ti}_{10}$ ötvözet mikroszerkezetére [S7]	125
4.3.1. Numerikus eredmények	125
4.3.2. Kísérleti eredmények	126
4.3.3. A mikroszerkezet értelmezése a numerikus számítások eredményeinek tükrében	129
Hivatkozások	132
Tézispontok	133
Publikációs jegyzék	136
Köszönetnyilvánítás	138
Összefoglalás	139
Summary	140
Tartalomjegyzék	141